

KÁTIA CRISTINA MOLGERO WESTRUP

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E
MAGNETOESTRUTURAL DE COMPLEXOS POLINUCLEARES DE METAIS DO
BLOCO d COM LIGANTES β -DICETONATOS

CURITIBA
2015

KÁTIA CRISTINA MOLGERO WESTRUP

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E
MAGNETOESTRUTURAL DE COMPLEXOS POLINUCLEARES DE METAIS DO
BLOCO d COM LIGANTES β -DICETONATOS

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química – área de concentração: Química Inorgânica. Programa de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Jaísa Fernandes Soares

Co-orientadores: Profa. Dra. Giovana Gioppo Nunes
Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá

CURITIBA
2015

W538s

Westrup, Kátia Cristina Molgero

Síntese e caracterização espectroscópica e magnetoestrutural de complexos polinucleares de metais do bloco D com ligantes β -dicetonatos/ Kátia Cristina Molgero Westrup. – Curitiba, 2015.

179 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2015.

Orientador: Jaísa Fernandes Soares – Co-orientador: Giovana Gioppo Nunes; Eduardo Lemos de Sá.

Bibliografia: p. 166-176.

1. Magnetismo nuclear. 2. Compostos de coordenação. 3. Química - Síntese. I. Universidade Federal do Paraná. II. Soares, Jaísa Fernandes. III. Nunes, Giovana Gioppo. IV. Sá, Eduardo Lemos de. V. Título.

CDD: 541.378

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E
MAGNETOESTRUTURAL DE COMPLEXOS POLINUCLEARES DE METAIS DO
BLOCO d COM LIGANTES β -DICETONATOS**

por

KÁTIA CRISTINA MONGERO WESTRUP

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



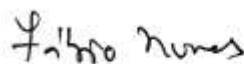
Orientador: Prof.^a Dr.^a Jaísa Fernandes Soares
Dep. de Química – UFPR



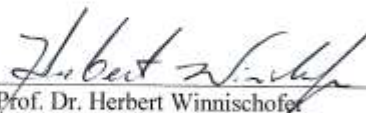
Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
Dep. de Química – UFSM



Prof. Dr. Humberto Osório Stumpf
Dep. de Química – UFMG



Prof. Dr. Fábio Souza Nunes
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Herbert Winnischhofer
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 27 de fevereiro de 2015.

Aos meus pais, Vanderlei e Sali.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais, Vanderlei e Sali, por todo o apoio, compreensão e amparo despendidos nestes anos de estudo e distância.

À Profa. Dra. Jaísa Fernandes Soares pela orientação, dedicação e oportunidade de realização deste trabalho.

Aos professores Dra. Giovana Gioppo Nunes e Dr. Eduardo Lemos de Sá pela co-orientação e dedicação.

Aos colegas do grupo de pesquisa: André, Beatriz, Caprici, Carla, Cristiano, Danilo, Edmilson, Kahoana, Lucas, Marcos, Maria Carolina, Maurício, Siddhartha e Thaiane, pelo convívio e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores e a todos os colegas do Laboratório de Bioinorgânica pela acolhida durante estes quatro anos.

À Maria Carolina e à Kelly pela amizade, apoio e longas conversas durante este período.

À Daniela Olea pela amizade e companheirismo durante o estágio sanduíche na Itália.

Aos professores doutores Flávio Matsumoto, Nádia Krieger e Fábio Souza Nunes pelas sugestões e correções durante o meu exame de qualificação.

Aos professores doutores Ernesto Schulz Lang, Fábio Souza Nunes, Herbert Winnischofer e Humberto Osório Stumpf por terem aceitado o convite para a banca examinadora deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Andersson Barison pelas análises de RMN no equipamento de 400 MHz e pelo auxílio na interpretação dos dados, e ao mestrando Kahlil Schwanka Salomé pelas análises do composto $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$.

Aos doutores Davi F. Back (Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria), André Luis Rüdiger, Marcos Antonio Ribeiro e David Lewis Hughes (Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná) pelas análises por difratometria de raios X de monocristal.

Aos doutores Samuele Ciattini e Marie-Emmanuelle Boulon pelas análises por difratometria de raios X de pó.

Ao Prof. Dr. Lorenzo Sorace pelas análises e interpretações dos espectros de RPE.

À Profa. Dra. Roberta Sessoli e à Dra. Marie-Emmanuelle Boulon pelas medidas de susceptibilidade magnética realizadas no Departamento de Química da *Università degli Studi di Firenze*, Itália.

A todos os professores e colegas do grupo de pesquisa LaMM (*LABoratorio di Magnetismo Molecolare*) da *Università degli Studi di Firenze*, Itália, pela acolhida durante os nove meses do estágio sanduíche realizado em 2013. Em especial, aos professores doutores Roberta Sessoli e Andrea Caneschi pela supervisão externa e auxílio no estágio e aos doutores Pasquale Totaro e Marie-Emmanuelle Boulon pela adaptação ao grupo e à cidade.

Ao Prof. Andrea Cornia, ao Dr. Luca Rigamonti e ao doutorando Andrea Nava, da *Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia*, pela recepção e pelas discussões dos sistemas durante uma visita à cidade de Modena.

Aos técnicos das oficinas de hialotecnica, Paulo Andrade, e mecânica, André Barbosa, pelo suporte técnico.

Ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, pela acolhida e oportunidade de formação acadêmica neste centro de excelência.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos no país.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq, FINEP, UFPR e FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA pelos investimentos no projeto.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na elaboração deste trabalho, o meu agradecimento.

*(...) A ciência! Como é pobre e nada!
Rico é o que a alma dá e tem.*

Fernando Pessoa

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	x
CAPÍTULO 1. Introdução e Objetivos	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.1.1. Propriedades Magnéticas Apresentadas por Magnetos Convencionais	2
1.1.2. A Descoberta e a Origem das Propriedades Magnéticas em SMMs	5
1.1.3. Metodologias e Desafios Sintéticos	12
1.1.4. Topologias de Interesse neste Trabalho	16
1.2. OBJETIVOS	20
1.2.1. Objetivo Geral	20
1.2.2. Objetivos Específicos	20
CAPÍTULO 2. Materiais e Métodos	21
2.1. Condições de atmosfera inerte	21
2.2. Descrição geral da aparelhagem e técnicas experimentais	21
2.2.1. Análise elementar (teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e metais)	21
2.2.2. Difratometria de Raios X (monocristal)	21
2.2.3. Difratometria de Raios X de Pó	22
2.2.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF)	22
2.2.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	23
2.2.6. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	23
2.2.7. Medidas de susceptibilidade magnética	24

2.3. Solventes	25
2.3.1. Purificação do tolueno	25
2.3.2. Purificação do hexano	25
2.3.3. Purificação do tetraidrofurano (thf)	26
2.3.4. Purificação do terc-butanol (Bu^tOH)	26
2.3.4.1. Tratamento do magnésio metálico	26
2.3.4.2. Secagem do terc-butanol	26
2.3.5. Purificação do metanol (MeOH)	27
2.3.6. Purificação do 1,2-dimetoxietano (glyme)	27
2.3.7. Purificação do acetato de etila	27
2.4. Reagentes	27
2.5. Preparação dos materiais de partida	28
2.5.1 Preparação de terc-butóxido de lítio – $\text{Li}(\text{OBU}^t)$	28
2.5.2 Preparação de $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$	28
2.5.3 Preparação de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$	28
2.5.4 Preparação de $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$	29
2.5.5 Preparação do álcool tripédico 1,1,1-tris(hidroximetil)fenilmetano ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}}$, onde Ph = fenila)	29

CAPÍTULO 3. Complexos $[\text{M}''_2(\text{OMe})_2(\beta\text{-dicetonato})_4]$ e $[\text{M}''(\beta\text{-dicetonato})_3]$ **30**

3.1. Experimental	31
3.1.1. Síntese dos complexos diméricos $[\text{M}''_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$	31
3.1.1.1. Preparação de $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4] - \text{Fe}_2\text{dpm}$	31
3.1.1.2. Preparação de $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dbm})_4] - \text{Fe}_2\text{dbm}$	32
3.1.1.3. Preparação de $[\text{Ga}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4] - \text{Ga}_2\text{dpm}$	32
3.1.1.4. Preparação de $[\text{Ga}_2(\text{OMe})_2(\text{dbm})_4] - \text{Ga}_2\text{dbm}$	33
3.1.1.5. Preparação de $[\text{V}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4] - \text{V}_2\text{dpm}$	34
3.1.1.6. Preparação de $[\text{V}_2(\text{OMe})_2(\text{dbm})_4] - \text{V}_2\text{dbm}$	34
3.1.1.7. Preparação de $[\text{Ti}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4] - \text{Ti}_2\text{dpm}$	35
3.1.1.8. Preparação de $[\text{Ti}_2(\text{OMe})_2(\text{dbm})_4] - \text{Ti}_2\text{dbm}$	35
3.1.2. Síntese dos complexos monoméricos $[\text{M}''(\text{dpm})_3]$	36
3.1.2.1. Preparação de $[\text{Fe}(\text{dpm})_3] - \text{produto F}$	36
3.1.2.2. Preparação de $[\text{V}(\text{dpm})_3] - \text{produto VP}$	36

3.1.2.3.	Preparação de $[V(dbm)_3]$ – produto VB	37
3.2.	Resultados e Discussão	37
3.2.1.	Complexos diméricos com 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadionato (dpm^-)	37
3.2.2.	Complexos diméricos com o ligante 1,3-difenil-1,3-propanodionato (dbm^-)	51
3.2.3.	Complexos monoméricos com os ligantes Hdpm e Hdbm	63
3.3.	Considerações gerais sobre os sistemas discutidos no capítulo 3	68

CAPÍTULO 4. Complexos $[M''_3M'(L^R)_2(\beta\text{-dicetonato})_6]$ **70**

4.1.	Experimental	72
4.1.1.	Síntese do complexo $[Fe_3Cr(L^{Et})_2(dpm)_6]$ (Fe_3CrL^{Et}), onde $H_3L^{Et} = 1,1,1$ -tris(hidroximetil)propano – Metodologia Padrão	72
4.1.1.1.	Primeira etapa: Síntese do alcóxido de lítio $Li_3(L^{Et})$	72
4.1.1.2.	Segunda etapa: Síntese do core $\{Cr(L^{Et})_2\}^{3-}$	73
4.1.1.3.	Terceira etapa: Reação do core com o dímero de ferro(III), Fe_2dpm	73
4.1.2.	Síntese do complexo $[Fe_3V(L^{Et})_2(dpm)_6]$ (Fe_3VL^{Et}), onde $H_3L^{Et} = 1,1,1$ -tris(hidroximetil)propano – Metodologia Padrão	74
4.1.3.	Tentativa de síntese do $[Fe_3V(L^{Et})_2(dpm)_6]$ utilizando $LiOBu^t$ (Fe_3VL^{Et} - $LiOBu^t$)	75
4.1.4.	Síntese do complexo $[Fe_3V(L^{Ph})_2(dpm)_6]$ (Fe_3VL^{Ph}), onde $H_3L^{Ph} = 1,1,1$ -tris(hidroximetil)fenilmetano – Metodologia Padrão	76
4.1.5.	Tentativa de síntese do complexo “ $Fe_3Ti(L^{Et})_2(dpm)_6$ ” (A)	77
4.1.6.	Tentativa de síntese “one-pot” do complexo “ $Fe_3Ti(L^{Et})_2(dpm)_6$ ” (A-one-pot)	78
4.1.7.	Tentativa de síntese “one-pot” do complexo “ $Ti_4(L^{Et})_2(dpm)_6$ ” (T)	78
4.1.8.	Síntese do complexo $[Ga_3V(L^{Et})_2(dpm)_6]$ (Ga_3VL^{Et})	79
4.1.9.	Síntese do complexo $[Ga_3V(L^{Ph})_2(dpm)_6] \cdot C_4H_{10}O_2$ (Ga_3VL^{Ph})	81
4.2.	Resultados e Discussão	82
4.2.1.	Primeiro sistema estudado, com $M' = Cr^{III}$ e $M'' = Fe^{III}$	82
4.2.2.	Segundo sistema estudado, com $M' = V^{III}$ e $M'' = Fe^{III}$	96
4.2.2.1.	Sistema $[Fe_3V(L^{Et})_2(dpm)_6]$ (Fe_3VL^{Et}) – Metodologia Padrão	97
4.2.2.2.	Síntese do $[Fe_3V(L^{Et})_2(dpm)_6]$ utilizando $LiOBu^t$ (Fe_3VL^{Et} - $LiOBu^t$)	113
4.2.2.3.	Síntese de $[Fe_3V(L^{Ph})_2(dpm)_6]$ (Fe_3VL^{Ph}), onde $H_3L^{Ph} = 1,1,1$ -tris(hidroximetil)fenilmetano	115
4.2.3.	Sínteses realizadas com $M' = Ti^{III}$ e $M'' = Fe^{III}$	125

4.2.4. Sínteses realizadas com $M' = V^{III}$ e $M'' = Ga^{III}$	133
4.2.4.1. Caracterização do sistema $[Ga_3V(L^{Et})_2(dpm)_6]$ (Ga_3VL^{Et})	133
4.2.4.2. Caracterização do sistema $[Ga_3V(L^{Ph})_2(dpm)_6]$ (Ga_3VL^{Ph})	137
4.3. Considerações gerais sobre os sistemas discutidos neste capítulo	139

CAPÍTULO 5. Síntese da unidade estrutural $\{M'(L^R)_2\}^{3-}$ (core) **141**

5.1. Experimental	144
5.1.1. Tentativa de isolamento do core com cromo(III), $\{Cr(L^{Et})_2\}^{3-}$, na presença de <i>N,N'</i> -dietiletilenodiamina (reação R1)	144
5.1.2. Tentativas de isolamento do core com vanádio(III), $\{V(L^R)_2\}^{3-}$, onde R = Et ou Ph, na presença de diaminas	145
5.1.3. Estudos da desprotonação gradual de H_3L^{Et} utilizando $LiOBu^t$ e na presença de titânio(III)	146
5.2. Resultados e Discussão	147
5.2.1. Tentativas de isolamento do core $\{M(L^R)_2\}^{3-}$	147
5.2.2. Estudos da desprotonação gradual de H_3L^{Et} utilizando $LiOBu^t$ e na presença de titânio(III)	152
5.3. Considerações gerais sobre os sistemas discutidos no capítulo 5	161

CAPÍTULO 6. Considerações finais e conclusões **163**

CAPÍTULO 7. Referências Bibliográficas **166**

ANEXOS **177**

Anexo 1. Dados sobre a variação do componente imaginário da susceptibilidade AC (χ'') com a temperatura em diferentes frequências para o composto Fe_3VL^{Et}-5b	177
Anexo 2. Artigo publicado com os resultados do complexo $[Fe_3Cr(L^{Et})_2(dpm)_6]$ (Fe_3CrL^{Et}) (Capítulo 4, seção 4.2.1)	178
Anexo 3. Artigo publicado com os resultados do complexo $[Fe_3V(L^{Et})_2(dpm)_6]$ (Fe_3VL^{Et}) (Capítulo 4, seção 4.2.2)	179

RESUMO

Complexos com topologia *star-shaped* $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ ($S_{\text{total}} = 5$) despertam atenção pois mantêm suas propriedades como *single-molecule magnets* (SMMs) quando funcionalizados e depositados em superfícies de ouro metálico. Isso viabiliza possíveis aplicações tecnológicas, além de auxiliar no entendimento dos mecanismos de troca e de relaxação magnéticas apresentados por estes materiais. O intuito de nosso trabalho foi sintetizar novos complexos tetranucleares *star-shaped*, $[\text{M}''_3\text{M}'(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$, onde Hdpm = dipivaloilmetano e $\text{H}_3\text{L}^{\text{R}} =$ álcool tripédico tipo $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, a partir de rotas sintéticas modulares com o maior controle sintético possível, a fim de produzir compostos heterometálicos puros. Foram utilizados íons metálicos com S elevado nas posições externas da estrutura tetranuclear (M'') e um íon central com S baixo (M'), a fim de aumentar o S_{total} e a resposta magnética apresentada por este tipo de molécula. A rota sintética em três etapas desenvolvida neste trabalho, na qual há a formação inicial do *core* $\{\text{M}'(\text{L}^{\text{R}})_3\}^{3-}$ e posterior reação com três equivalentes de $\{\text{M}''(\text{dpm})_2\}^+$, produziu os agregados tetranucleares $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (**Fe₃CrL^{Et}**), $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (**Fe₃VL^{Et}**), $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6]$ (**Fe₃VL^{Ph}**), $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (**A**), $[\text{Ga}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (**Ga₃VL^{Et}**) e $[\text{Ga}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6]$ (**Ga₃VL^{Ph}**), onde $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}} = 1,1,1\text{-tris(hidroximetil)propano}$ e $\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}} = 1,1,1\text{-tris(hidroximetil)fenilmetano}$. Estes produtos foram caracterizados por análise elementar, difratometria de raios X, técnicas espectroscópicas (IV-TF, RMN e RPE) e magnéticas (susceptometria DC e AC). A caracterização no estado sólido e em solução de **Fe₃CrL^{Et}** comprovou a formação da espécie tetra(hetero)nuclear com um $S_{\text{total}} = 6$ no estado fundamental, porém com um parâmetro D de $-0,174(1) \text{ cm}^{-1}$, o qual é menor do que o da espécie homometálica **Fe₄L^{Et}** ($D = -0,435(2) \text{ cm}^{-1}$), levando a uma barreira energética de reorientação dos spins baixa ($\Delta E = 23 \text{ cm}^{-1}$). A caracterização de **Fe₃VL^{Et}** sem recristalização evidenciou a formação da espécie $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ e comprovou a eficiência da rota sintética proposta, porém estudos de estabilidade em solução evidenciaram a degradação deste complexo nas espécies **Fe₄L^{Et}** e $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$. A estabilidade limitada deste composto, devido à labilidade do íon V^{III} , leva à cocristalização de espécies **Fe₃VL^{Et}** e **Fe₄L^{Et}** em tentativas de purificação por recristalização. Apesar disso, a espécie **Fe₃VL^{Et}** apresenta tanto um aumento no valor de S da molécula ($S_{\text{tot}} = 13/2$) quanto no valor de D ($-0,318(4) \text{ cm}^{-1}$) quando comparada com **Fe₃CrL^{Et}**, o que leva a uma barreira energética de inversão da magnetização ($\Delta E = 44 \text{ cm}^{-1}$) similar à da espécie **Fe₄L^{Et}** ($\Delta E = 43 \text{ cm}^{-1}$). Além disso, o efeito de relaxação da magnetização por tunelamento quântico é fortemente reduzido na espécie **Fe₃VL^{Et}** em campo zero. Estas características mostram-se promissoras para um SMM. A tentativa de síntese de um agregado com $\text{M}' = \text{Ti}^{\text{III}}$, que teria $S = 7$, levou à formação de cristais puros de $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (**A**), evidenciando a labilidade elevada do íon Ti^{III} no complexo de interesse em solução. Na síntese dos compostos **Fe₃VL^{Ph}**, **Ga₃VL^{Et}** e **Ga₃VL^{Ph}**, a metodologia teve que ser levemente adaptada em cada sistema estudado, porém levou à formação dos agregados de interesse, $[\text{M}''_3\text{M}'(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$, com proporção entre os metais próxima da desejada, $3\text{M}'' : 1\text{M}'$. Estes novos compostos auxiliarão nos estudos sobre a influência do vanádio(III) nas propriedades magnéticas dos SMMs **M''₃VL^R**.

Palavras-chave: magnetismo molecular, *single-molecule magnets* e síntese modular

ABSTRACT

Star-shaped $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ complexes ($S_{\text{total}} = 5$) have driven scientists' attention because they retain their SMM properties when functionalized and deposited on gold surfaces, enabling possible technological applications as well as the understanding of their magnetic exchange and relaxation mechanisms. The aim of our work was to synthesize new tetranuclear *star-shaped* complexes, $[\text{M}''_3\text{M}'(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$, in which Hdpm = dipivaloylmethane and $\text{H}_3\text{L}^{\text{R}}$ = tripodal ligands ($\text{R}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$), employing modular synthetic routes with the highest possible synthetic control in order to obtain pure heterometallic compounds. Metal ions with a high S have been used in the external positions of the star-shaped structure (M''), while a central ion with low S (M') has been of interest in order to increase the magnetic response presented by the products. The three-step synthetic route developed in this work, in which there is the initial formation of the core $\{\text{M}'(\text{L}^{\text{R}})_3\}^{3-}$ followed by subsequent reaction with three equivalents of $\{\text{M}''(\text{dpm})_2\}^+$, produced the tetranuclear clusters $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (**Fe₃CrL^{Et}**), $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (**Fe₃VL^{Et}**), $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6]$ (**Fe₃VL^{Ph}**), $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (**A**), $[\text{Ga}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (**Ga₃VL^{Et}**) and $[\text{Ga}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6]$ (**Ga₃VL^{Ph}**), with $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}} = 1,1,1\text{-tris(hydroxymethyl)propane}$ and $\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}} = 1,1,1\text{-tris(hydroxymethyl)phenylmethane}$. These products were characterized by elemental analysis, single-crystal X-ray diffractometry, FTIR, NMR and EPR spectroscopies and magnetic measurements (DC and AC susceptometry). The characterization of **Fe₃CrL^{Et}** in the solid state and in solution confirmed the formation of the tetraheteronuclear species with a total $S = 6$ in the ground state, but with $D = -0,174(1) \text{ cm}^{-1}$, which is smaller than the value given by the homometallic species **Fe₄L^{Et}** ($D = -0,435(2) \text{ cm}^{-1}$). This leads to a low energy barrier ($\Delta E = 23 \text{ cm}^{-1}$) for magnetization reversal. The characterization of the **Fe₃VL^{Et}** product obtained without recrystallization revealed the formation of the expected species, $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$, proving the efficiency of the proposed synthetic route. However, stability studies in solution showed the degradation of this complex to give both **Fe₄L^{Et}** and $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$. The limited stability of this compound is due to the lability of the ion V^{III} towards ligand substitution and leads to the cocrystallization of **Fe₃VL^{Et}** and **Fe₄L^{Et}** in recrystallization attempts. Despite this, **Fe₃VL^{Et}** presents both an increase in the total S value ($S = 13/2$) and in the D value ($-0,318(4) \text{ cm}^{-1}$) when compared to **Fe₃CrL^{Et}**. These features lead to an energy barrier ($\Delta E = 44 \text{ cm}^{-1}$) similar to that found in **Fe₄L^{Et}** ($\Delta E = 43 \text{ cm}^{-1}$). Moreover, quantum tunnelling effects are substantially reduced in zero field for **Fe₃VL^{Et}**, a feature that makes this compound a promising SMM. The attempt to synthesize a similar heterometallic complex with $\text{M}' = \text{Ti}^{\text{III}}$ led to the formation of pure crystals of $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (**A**), demonstrating the high lability of the Ti^{III} ion in solution. In the synthesis of **Fe₃VL^{Ph}**, **Ga₃VL^{Et}** and **Ga₃VL^{Ph}**, the three-step route developed in this work had to be slightly adapted to each system, but led to the formation of the desired aggregates, $[\text{M}''_3\text{M}'(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$, with metal ratios close to the desired $3\text{M}'' : 1\text{M}'$. These new complexes will be useful in the elucidation of the influence of vanadium(III) on the magnetic properties of **M''₃VL^R** SMMs.

Keywords: molecular magnetism, single-molecule magnets and modular synthesis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. Ciclo de histerese de um magneto convencional, obtido com a aplicação de um campo externo sobre o material. A intensidade deste campo inicialmente é nula (magnetização nula) e é aumentada gradativamente (linha tracejada) até o material atingir a magnetização de saturação, na qual a magnetização do material não é mais alterada com o aumento na intensidade do campo. Depois disso, a intensidade do campo é diminuída e zerada novamente; caso neste ponto seja observada uma magnetização diferente de zero, diz-se que o material reteve magnetização (memória magnética) e esta magnetização é denominada remanente (M_R). O campo magnético é então aplicado no sentido inverso até atingir o campo coercivo (H_C), que corresponde à intensidade do campo inverso requerido para desmagnetizar a amostra. A intensidade de campo é então aumentada até que o material atinja a saturação magnética no sentido oposto; em seguida, a direção de aplicação do campo é novamente invertida a fim de fechar o ciclo de histerese. Os retângulos em laranja representam os domínios magnéticos e as orientações dos seus momentos magnéticos resultantes são representadas na forma de flechas.^{1a} 4
- Figura 1.2. Representação da estrutura molecular do complexo $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$ ($Mn_{12}Ac$), contendo flechas ilustrativas que indicam as orientações dos momentos magnéticos de spin individuais de cada centro metálico. As flechas em azul representam os momentos magnéticos dos íons Mn^{IV} ($S = 3/2$) e as verdes dos íons Mn^{III} ($S = 2$), os quais, em baixas temperaturas, alinham-se antiparalelamente e resultam em um $S_{total} = 10$. Este momento magnético resultante está representado pela flecha maior ao lado da estrutura.¹⁰ 6
- Figura 1.3. (a) Curvas de M versus H para o composto $Mn_{12}Ac$;¹³ (b) Representação do eixo fácil e do plano duro de magnetização para o complexo $Mn_{12}Ac$.^{14b} 7
- Figura 1.4. Diagramas de energia para compostos contendo (a) um eixo fácil de magnetização ($D < 0$) e (b) um plano fácil de magnetização ($D > 0$).^{14b} 8
- Figura 1.5. Representação dos níveis de energia dos estados M_S com anisotropia de eixo fácil de magnetização: (a) na ausência de campo magnético, os níveis $M_S = \pm S$ encontram-se igualmente populados; (b) a aplicação de um campo magnético popula seletivamente o nível $M_S = -S$, o qual apresenta energia mais baixa nesta situação e (c) após a remoção do campo magnético, o retorno ao equilíbrio ocorre através de várias etapas (relaxação).¹⁵ 9
- Figura 1.6. (a) Representação da barreira de energia existente entre os estados $M_S = \pm S$ em um sistema com anisotropia de eixo fácil de magnetização. (b) Equação de Arrhenius, aplicável ao processo de relaxação magnética, onde p e V_{10} são a velocidade do som e o acoplamento spin-fônon entre os estados $M_S = \pm 1$ e $M_S = 0$, respectivamente.^{13,14b} 10
- Figura 1.7. À esquerda: Curvas de histerese registradas em diferentes temperaturas para o complexo $Mn_{12}Ac$. À direita: O diagrama de energia no topo representa a situação de campo zero com magnetização remanente. Nesta situação, os estados M_S de sinais opostos podem se sobrepor e o composto pode relaxar por tunelamento. Diagrama de energia na parte central: Quebra da degenerescência dos estados M_S em decorrência da aplicação do campo. Nesta situação, as funções de onda não podem se combinar. Diagrama de energia inferior: em determinadas intensidades de campo as energias dos estados M_S de sinais opostos voltam a se cruzar, ocorrendo a relaxação por tunelamento.^{13,14b} 11
- Figura 1.8. Representação da estrutura molecular e do arranjo dos momentos magnéticos de spin dos centros metálicos individuais no complexo $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]^{8+}$ (Fe_8 , $tacn = 1,4,7$ -triazaciclonoano).^{11a} 12
- Figura 1.9. Representação dos complexos polinucleares formados pela síntese modular: a) forma linear e b) forma de estrela. M_A e M_B são as representações dos átomos metálicos, podendo ser ou não iguais.⁷ 16
- Figura 1.10. Representações (a) da estrutura molecular do complexo $[Fe_4(OMe)_6(dpm)_6]$ (Fe_4) e (b) do esquema de não-compensação no alinhamento dos momentos magnéticos de spin individuais de cada íon Fe^{III} na molécula tetranuclear.^{26,11a} 17
- Figura 1.11. Representações da (a) estrutura de um álcool tripédico genérico (H_3L^R), (b) topologia *star-shaped* genérica do novo complexo formado pela troca dos ligantes OMe^- por $(L^R)^{3-}$, $[Fe_4(L^R)_2(dpm)_6]$ e (c) esfera de coordenação do íon ferro(III) central no *core* (núcleo) do complexo. 18

Figura 1.12. Modificações propostas em: (a) metais do complexo <i>star-shaped</i> ; e (b) grupo R do ligante tripédico do <i>core</i> , com o objetivo de diferenciar as propriedades magnéticas da molécula. GF = grupo funcional.	19
Figura 3.1. Comparação entre os espectros de IV-TF na região de 1800 e 400 cm^{-1} registrados para Ga_2dpm , V_2dpm e $\text{Ti}_2\text{dpm-4h}$, em emulsões com Nujol, e para Fe_2dpm pulverizado em KBr. Bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 1460 ($\delta(\text{C-H, CH}_2)$), 1377 ($\delta(\text{C-H, CH}_3)$) e 721 ($\rho(\text{C-H, CH}_2)$).	39
Figura 3.2. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados em emulsões com Nujol para os produtos $\text{Ti}_2\text{dpm-2h}$ e $\text{Ti}_2\text{dpm-2h}$ na região de 1800 a 400 cm^{-1}	41
Figura 3.3. Representação ORTEP da estrutura dos complexos (a) V_2dpm ; (b) $\text{Ti}_2\text{dpm-4h}$ e (c) Ga_2dpm , com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 30% da densidade de probabilidade eletrônica em V_2dpm , 25% em Ti_2dpm e 30% em Ga_2dpm	42
Figura 3.4. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz, -0,25 a 6,0 ppm) registrados para uma solução de Ga_2dpm em benzeno- d_6 à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: (1) recém-preparada; (2) após 24 h e (3) após 48 h.	48
Figura 3.5. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de -28 a 47 ppm para uma solução de V_2dpm em C_6D_6 acompanhada no tempo, à temperatura ambiente: (1) recém-preparada; (2) após 2 dias; (3) após 4 dias e (4) após 19 dias.	49
Figura 3.6. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de 0 a 8 ppm para uma solução de V_2dpm em benzeno- d_6 à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: (1) recém-preparada; (2) após 2 dias; (3) após 4 dias e (4) após 19 dias.	49
Figura 3.7. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de -14 a 22 ppm para uma solução de Ti_2dpm em benzeno- d_6 à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: (1) recém-preparada; (2) após 2 dias; (3) após 4 dias e (4) após 19 dias.	51
Figura 3.8. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de 0 a 8 ppm para uma solução de Ti_2dpm em benzeno- d_6 à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: (1) recém-preparada; (2) após 2 dias; (3) após 4 dias e (4) após 19 dias.	51
Figura 3.9. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados na região de 1800 a 400 cm^{-1} para Fe_2dbm , Ga_2dbm , V_2dbm e Ti_2dbm em emulsão com Nujol.	53
Figura 3.10. Representação ORTEP da estrutura dos complexos (a) V_2dbm e (b) Ti_2dbm , com o esquema de numeração dos átomos coordenados aos centros metálicos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade de deslocamento.	55
Figura 3.11. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de -25 a 49 ppm para uma solução de V_2dbm em benzeno- d_6 à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: (1) recém-preparada; (2) após 2 dias; (3) após 4 dias e (4) após 16 dias. A solução-amostra foi mantida sob N_2 durante todo o período de análise.	60
Figura 3.12. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de 0 a 8 ppm para uma solução de V_2dbm em benzeno- d_6 à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: (1) recém-preparada; (2) após 2 dias; (3) após 4 dias e (4) após 16 dias. A solução-amostra foi mantida sob N_2 durante todo o período de análise.	61
Figura 3.13. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de -10 a 30 ppm para uma solução de Ti_2dbm em benzeno- d_6 à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: (1) recém-preparada; (2) após 2 dias; (3) após 4 dias e (4) após 16 dias.	62
Figura 3.14. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de -7 a 15 ppm para uma solução de Ti_2dbm em benzeno- d_6 à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: (1) recém-preparada; (2) após 2 dias; (3) após 4 dias e (4) após 16 dias. Os sinais agudos observados no espectro da solução recém preparada (Figura 14 – (1)) devem-se à presença de graxa de silicone utilizada nas juntas dos frascos de Schlenk (0,07 ppm), de tms (0 ppm), de uma pequena quantidade de hexano (0,89 e 1,26 ppm) e de thf (1,85 e 3,75 ppm) das misturas de cristalização, e dos hidrogênios residuais do solvente deuterado (7,26 ppm).	63

- Figura 3.15. Comparação entre os espectros de IV-TF na região de 1800 a 400 cm^{-1} registrados para F1, F2 e Fe_2dpm em emulsões com Nujol. As bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 1460 ($\delta(\text{C}-\text{H}, \text{CH}_2)$), 1377 ($\delta(\text{C}-\text{H}, \text{CH}_3)$) e 721 ($\rho(\text{C}-\text{H}, \text{CH}_2)$). 65
- Figura 3.16. Comparação entre os espectros de IV-TF na região de 1800 a 400 cm^{-1} registrados para VP1, VP2 e V_2dpm em emulsões com Nujol. As bandas de absorção do Nujol estão indicadas com asteriscos: 1460 ($\delta(\text{C}-\text{H}, \text{CH}_2)$), 1377 ($\delta(\text{C}-\text{H}, \text{CH}_3)$) e 721 ($\rho(\text{C}-\text{H}, \text{CH}_2)$). 66
- Figura 3.17. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de -30 a 50 ppm para uma solução recém-preparada de VP2 (1) e V_2dpm (2) em benzeno- d_6 à temperatura ambiente. 67
- Figura 3.18. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de 0 a 8 ppm para uma solução recém-preparada de VP2 (1) e V_2dpm (2) em benzeno- d_6 à temperatura ambiente. Os sinais pouco intensos em ca. 1,45 e 3,55 ppm devem-se a traços de thf (solvente de recristalização) e os picos estreitos em 0,29 e 7,15 ppm devem-se aos hidrogênios da graxa de silicone e residuais do solvente deuterado, respectivamente. 67
- Figura 3.19. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados na região de 1800 a 400 cm^{-1} para VB1 e para V_2dpm em emulsões com Nujol. 68
- Figura 4.1. (a) Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ e $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ (Fe_2dpm), pulverizados em KBr na região de 1800 a 400 cm^{-1} 83
- Figura 4.2. Representações da estrutura molecular de $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$) (a) Visão total da molécula sem os ligantes tripédicos coordenados ao átomo central de cromo(III) e (b) ênfase na esfera de coordenação do átomo central, mostrando a associação aos ligantes tripédicos (core) e as pontes com os centros metálicos periféricos. Em (b), os átomos de C e H dos ligantes β -dicetonatos não são mostrados. O carbono C15 é igualmente desordenado em três posições equivalentes ao redor do eixo C3. 85
- Figura 4.3. Espectro de RMN de ^1H (400,13 MHz) registrado a 303 K para uma solução recém-preparada de $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ em C_6H_6 (2,5 mmol L^{-1}). 90
- Figura 4.4. Ampliação vertical do espectro de RMN de ^1H (400,13 MHz) registrado a 303 K para uma solução recém-preparada de $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ em C_6H_6 (2,5 mmol L^{-1}). 91
- Figura 4.5. Dependência do valor do produto $\chi_{\text{M}}T$ (susceptibilidade magnética molar multiplicada pela temperatura) com a temperatura para $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$. O inserto mostra a variação da magnetização vs H/T em 1,9 (linha azul), 2,5 (linha verde) e 4,5 K (linha vermelha). 92
- Figura 4.6. (a) Dependência com a frequência do campo magnético oscilante e com a temperatura do componente fora de fase da susceptibilidade magnética, χ'' , para o composto $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ em $H_{\text{DC}} = 1$ kOe. O inserto mostra a dependência do tempo de relaxação com a temperatura. 95
- Figura 4.7. Espectros de RPE (banda W) registrados a 10 K para $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ (linha púrpura), $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph2}}$ da ref. 30 (linha preta) e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$ sintetizado por Pasquale Totato no nosso laboratório⁶³ (linha cinza). Linhas contínuas são os espectros experimentais e linhas pontilhadas correspondem aos espectros simulados. 96
- Figura 4.8. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para PFeV (emulsão em Nujol), $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ (Fe_2dpm) e $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$, pulverizados em KBr, na região de 1900 a 400 cm^{-1} 98
- Figura 4.9. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$, $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-1}}$ e $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ pulverizados em KBr na região de 1800 a 400 cm^{-1} 99
- Figura 4.10. Espectros de RMN de ^1H (400,13 MHz) registrados para uma solução de $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-5}}$ em C_6D_6 (2,5 mmol L^{-1}) a 303 K. As amostras foram preparadas e mantidas ao ar durante todo o período de análise. A adição de tms à solução foi realizada depois do quarto dia de análise. Os espectros acima foram expandidos para melhorar a visualização dos sinais das espécies paramagnéticas. Os sinais em frequências mais baixas foram atribuídos a Hdpm livre (1,07 ppm), graxa de silicone (0,29 ppm), hexano (0,89 e 1,40 ppm) e tms (0 ppm). O sinal negativo em torno de 13,7 ppm no espectro de 24 h é um artefato de detecção que foi corrigido nas medidas posteriores. 101
- Figura 4.11. Espectros de RMN de ^1H (400,13 MHz) registrados para uma solução de $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-5b}}$ em C_6D_6 (2,5 mmol L^{-1}) a 303 K. As amostras foram preparadas e mantidas sob N_2 durante todo o período de análise. 103

- Figura 4.12. (a) Representação da estrutura molecular de $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$), com o esquema de numeração de átomos; (b) Representação da esfera de coordenação do átomo metálico central (core). 104
- Figura 4.13. Variação com a temperatura do produto $\chi_{\text{M}}T$ (susceptibilidade magnética molar multiplicada pela temperatura) para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ -5 (\square), $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$ (\circ) e para a espécie 100% pura, $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ (Δ). Esta última foi obtida por subtração da contribuição de $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$ dos dados registrados para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ -5. A linha pontilhada corresponde à curva teórica calculada pela abordagem do Hamiltoniano multi-spin, em que a molécula é tratada como um *cluster* de íons magnéticos (spins) que são acoplados uns aos outros via interações de troca entre pares de spins.⁷⁰ 107
- Figura 4.14. Variação do componente imaginário da susceptibilidade AC (χ'') como uma função da frequência em diferentes temperaturas (código de cor no inserto de cada gráfico) na presença e na ausência de campo DC aplicado para: (a) $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ -5; (b) $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ -5b e (c) $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$ 110
- Figura 4.15. Dependência do tempo de relaxação (τ) com a temperatura para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ -5b (dados em triângulos) e para $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$ (dados em círculos) na presença e na ausência de campo magnético estático. As linhas representam os melhores ajustes feitos pela equação de Arrhenius. 111
- Figura 4.16. (a) Curvas de histerese magnética registradas para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ -3 em diferentes temperaturas. No inserto, medidas de magnetização em função da temperatura, conduzidas no modo de aquecimento após resfriamento em campo zero (ZFC) ou no modo de resfriamento com campo aplicado (FC). Todas as medidas foram feitas com um campo estático aplicado de 10 Oe. (b) Curvas de histerese medidas para espécies Fe_4 , de acordo com a literatura.⁷¹ 112
- Figura 4.17. Espectro de RPE em banda W (95 GHz) registrado a 20 K para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ -5 (linha preta), apresentado juntamente com os espectros simulados para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ -5 (linha vermelha), $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ (linhas azuis) e $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$ (linha verde). As abreviações GSH (Giant Spin Hamiltonian) e MSH (MultiSpin Hamiltonian) indicam as diferentes abordagens teóricas empregadas para a simulação destes espectros. 113
- Figura 4.18. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ (em emulsão com Nujol) e $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ -LiOBu^t-2 (pulverizado em KBr) na região de 1800 a 400 cm^{-1} 115
- Figura 4.19. Espectros de RMN de ^1H (400,13 MHz, faixa de 4 a 16 ppm) registrados para os produtos de diferentes sínteses de $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$: (1) $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ -1; (2) $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ -2 e (3) $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ -3 (Tabela 4.4). 116
- Figura 4.20. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para os produtos $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ -3 e $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ -1 pulverizados em KBr na região de 1800 a 400 cm^{-1} 119
- Figura 4.21. Representações ORTEP da estrutura molecular de $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ -3 (a) Visão total da molécula com o esquema de numeração de átomos. O eixo C2 passa através dos átomos Fe1 e V3. Os átomos de hidrogênio foram omitidos e os elipsoides térmicos foram desenhados com 50% de probabilidade; (b) visualização das orientações alternativas geradas por desordem cristalográfica nos grupos Bu^t do ligante dpm⁻ e nas fenilas do ligante (L^{Ph})³⁻. 120
- Figura 4.22. Estudos de estabilidade ao ar do produto $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ -3 por RMN de ^1H (400,13 MHz): (1) amostra recém-preparada; (2) após 1 dia de estocagem no tubo de RMN; (3) após 8 dias; (4) após 16 dias. Todos os espectros foram registrados em solução com C_6D_6 a 303 K. 125
- Figura 4.23. Espectros de RMN de ^1H (400,13 MHz) registrados em C_6D_6 a 303 K para os produtos microcristalinos alaranjados contaminados com sais de lítio da primeira e segunda reações (linhas vermelha e verde respectivamente, seção 4.1.5). 126
- Figura 4.24. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ -1 e A pulverizados em KBr, na região de 1800 a 400 cm^{-1} 127
- Figura 4.25. Comparação entre o difratograma de raios X de pó do produto A (linha preta) e o padrão de difração de pó do complexo $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ (linha vermelha). Este último foi calculado com o programa Mercury,⁵³ a partir do arquivo cif depositado no Centro de Dados Cristalográficos de Cambridge (CCDC) com o número de referência 968842. 128
- Figura 4.26. Representações da estrutura molecular de A (a) Visão total da molécula, perpendicular ao eixo C₃. Os átomos de hidrogênio foram omitidos e os elipsoides térmicos foram desenhados com 30% de probabilidade. (b) Ênfase no modo de coordenação dos ligantes tripédico e β-dicetonato, com o esquema de numeração dos átomos. O carbono C9 é igualmente desordenado em três posições

- equivalentes ao redor do eixo C_3 ; há desordem cristalográfica também nos carbonos do grupo Bu^t do ligante dpm^- 128
- Figura 4.27. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para Ti_4L^{Et} -S22 e Ti_2dpm -4h em emulsão com Nujol, na região de 1800 a 400 cm^{-1} 133
- Figura 4.28. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados em Nujol, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , para o alcóxido tripédico Li_3L^{Et} obtido após a desprotonação do respectivo álcool com n -butil-lítio e $LiOBu^t$ 134
- Figura 4.29. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados na região de 1800 a 400 cm^{-1} para Ga_3VL^{Et} -2, Ga_3VL^{Et} -3, Ga_3VL^{Et} -4 e Fe_3VL^{Et} -1. Todos os sólidos foram pulverizados e prensados com KBr..... 136
- Figura 4.30. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados na região de 1800 a 400 cm^{-1} para Ga_3VL^{Ph} -1 e Ga_3VL^{Ph} -2, ambos em emulsão com Nujol, e Fe_3VL^{Ph} (pulverizado em KBr). Bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 1460 ($\delta(C-H, CH_2)$), 1377 ($\delta(C-H, CH_3)$) e 721 ($\rho(C-H, CH_2)$). 138
- Figura 5.1. Representação da proposta inicial da estrutura do *core*. Para facilitar a visualização, apenas um dos três átomos de lítio, com uma molécula de *glyme* (1,2-dimetoxietano) coordenada, está representado na figura. 141
- Figura 5.2. (a) Representação da estrutura relatada na literatura para o complexo $[V(OC_6H_5)_6]\{Li(glyme)\}_3$.⁷⁸ (b) Representação esquemática da estrutura de complexos $[M^{III}(binolato)_3]\{M^I(solvente)_n\}_3$.⁸² 142
- Figura 5.3. Esquema de reação do *core* com uma diamina adicionada ao meio reacional. Apenas um dos três íons lítio está representado para facilitar a visualização..... 144
- Figura 5.4. Espectros de IV-TF registrados para os produtos C1-1 e C1-2 em emulsão com Nujol. Bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 2953 ($\nu(C-H, CH_3)$), 2926 e 2860 ($\nu(C-H, CH_2)$), 1460 ($\delta(C-H, CH_2)$), 1377 ($\delta(C-H, CH_3)$) e 721 ($\rho(C-H, CH_2)$). 148
- Figura 5.5. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para: C3, C1-2 e o alcóxido tripédico Li_3L^{Et} . Região omitida de 2500 a 1700 cm^{-1} . Bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 2953 ($\nu(C-H, CH_3)$), 2926 e 2860 ($\nu(C-H, CH_2)$), 1460 ($\delta(C-H, CH_2)$), 1377 ($\delta(C-H, CH_3)$) e 721 ($\rho(C-H, CH_2)$). 151
- Figura 5.6. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para C4 e para o alcóxido de lítio Li_3L^{Ph} . Região omitida de 2500 a 1700 cm^{-1} . Bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 2953 ($\nu(C-H, CH_3)$), 2926 e 2860 ($\nu(C-H, CH_2)$), 1460 ($\delta(C-H, CH_2)$), 1377 ($\delta(C-H, CH_3)$) e 721 ($\rho(C-H, CH_2)$). 152
- Figura 5.7. Representação da estrutura molecular de C6, $[Ti_2Cl_4(H_2L^{Et})_2] \cdot 4thf$, com o esquema de numeração dos átomos e mostrando a interação, por ligação de hidrogênio, entre os oxigênios protonados do ligante e as moléculas do solvente de cristalização (*thf*). 154
- Figura 5.8. Comparação entre os espectros IV-TF registrados para C5 (sintetizado sem adição de base), C6 (produto obtido com um equivalente molar de base por mol de Ti^{III}) e C7 (produto da adição de 2 equivalentes de base) na região de 1700 a 400 cm^{-1} . Bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 1460 ($\delta(C-H, CH_2)$), 1377 ($\delta(C-H, CH_3)$) e 721 ($\rho(C-H, CH_2)$). 155
- Figura 5.9. Comparação entre os espectros IV-TF registrados para C7 (produto da adição de 2 equivalentes de base), C9 (produto da adição de 6 equivalentes de base) e alcóxido de lítio Li_3L^{Et} . Região omitida de 2500 a 1700 cm^{-1} . Bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 2953 ($\nu(C-H, CH_3)$), 2926 e 2860 ($\nu(C-H, CH_2)$), 1460 ($\delta(C-H, CH_2)$), 1377 ($\delta(C-H, CH_3)$) e 721 ($\rho(C-H, CH_2)$). 156
- Figura 5.10. (a) Representação estrutural do complexo $[Mn^{II}Mn^{III}_2Mn^{IV}_3OCl_3(L^{Me})_5] \cdot 3CH_2Cl_2$ enfatizando em rosa o octaedro formado pelos seis íons de manganês. (b) Modos de coordenação do ligante $(L^{Me})^{3-}$ no complexo $[Mn^{II}Mn^{III}_2Mn^{IV}_3OCl_3(L^{Me})_5] \cdot 3CH_2Cl_2$. Esquema de cores: Mn^{II} em amarelo; Mn^{III} em azul; Mn^{IV} em castanho claro; Cl em verde e O em vermelho.^{84a} 160
- Figura 5.11. Representação dos diferentes modos de coordenação dos ligantes tripédicos de acordo com a sua carga, $(L^R)^{3-}$, $(HL^R)^{2-}$ e $(H_2L^R)^-$, relatados no trabalho de Brechin.^{84e} Esquema de cores: metal: amarelo; oxigênio: vermelho e carbono: cinza. 160

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Resultados da análise elementar para Fe ₂ dpm, Ga ₂ dpm, V ₂ dpm, Ti ₂ dpm-4h	38
Tabela 3.2. Absorções características de Fe ₂ dpm, Ga ₂ dpm, V ₂ dpm e Ti ₂ dpm-4h. Valores expressos em cm ⁻¹	39
Tabela 3.3. Informações sobre a coleta e o refinamento de dados das estruturas de Ga₂dpm, V₂dpm e Ti₂dpm-4h	43
Tabela 3.4. Parâmetros geométricos selecionados para Ga ₂ dpm, V ₂ dpm e Ti ₂ dpm-4h	45
Tabela 3.5. Comparação entre as distâncias M ^{III} ...M ^{III} , M–O _(metóxido) e M–O _(β-dicetonato) nos dímeros [M ^{III} ₂ (OR) ₂ (dpm) ₄]	46
Tabela 3.6. Deslocamentos químicos descritos na literatura para diferentes espécies [M ^{III} (β-dicetonato) ₃] ⁵⁷⁻⁵⁹	50
Tabela 3.7. Resultados de análise elementar obtidos para Fe ₂ dbm, Ga ₂ dbm, V ₂ dbm e Ti ₂ dbm	52
Tabela 3.8. Absorções características de Fe ₂ dbm, Ga ₂ dbm, V ₂ dbm e Ti ₂ dbm. Valores expressos em cm ⁻¹	54
Tabela 3.9. Dados de coleta e refinamento das estruturas de V ₂ dbm e Ti ₂ dbm	56
Tabela 3.10. Parâmetros geométricos selecionados para V ₂ dbm e Ti ₂ dbm	57
Tabela 3.11. Comparação entre as distâncias M ^{III} ...M ^{III} , M–O _(metóxido) e M–O _(β-dicetonato) nos dímeros [M ^{III} ₂ (OMe) ₂ (dbm) ₄]	58
Tabela 3.12. Comparação entre as faixas dos ângulos O–M–O _(cis) e O–M–O _(trans) nos dímeros [M ^{III} ₂ (OMe) ₂ (dbm) ₄]	59
Tabela 3.13. Deslocamentos químicos dos hidrogênios fenílicos de ligantes β-dicetonatos em diferentes complexos [M ^{III} (β-dicetonato) ₃] ⁵⁷⁻⁵⁹	59
Tabela 3.14. Resultados de análise elementar obtidos para VP1 e VP2	66
Tabela 4.1. Dados das sínteses do complexo [Fe ₃ VL ^{Et}] ₂ (dpm) ₆ (Fe ₃ VL ^{Et})	74
Tabela 4.2. Quantidades de reagentes empregadas na preparação de Fe ₃ VL ^{Et}	75
Tabela 4.3. Quantidades de reagentes e solvente empregadas na síntese de Fe ₃ VL ^{Ph}	76
Tabela 4.4. Dados sintéticos da 3ª etapa reacional para as sínteses de Fe ₃ VL ^{Ph}	77
Tabela 4.5. Quantidades de reagentes e solvente empregadas nas sínteses de A	77
Tabela 4.6. Dados sobre a síntese e a recristalização de Ga ₃ VL ^{Et} . Todas as recristalizações por difusão de vapor foram conduzidas na glove-box	80
Tabela 4.7. Quantidades de reagentes empregadas na preparação de Ga ₃ VL ^{Et} em glyme	80
Tabela 4.8. Quantidades de reagentes empregadas na síntese de Ga ₃ VL ^{Ph} em glyme	81
Tabela 4.9. Dados sintéticos da 3ª etapa reacional para as sínteses de Ga ₃ VL ^{Ph}	81
Tabela 4.10. Resultados da análise elementar e dosagem de metal para Fe ₃ CrL ^{Et}	83
Tabela 4.11. Absorções características dos compostos Fe ₃ CrL ^{Et} e do precursor Fe ₂ dpm na região do infravermelho. Valores expressos em cm ⁻¹	84
Tabela 4.12. Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura do complexo [Fe ₃ Cr(L ^{Et}) ₂ (dpm) ₆] (Fe ₃ CrL ^{Et})	86
Tabela 4.13. Parâmetros geométricos selecionados para [Fe ₃ Cr(L ^{Et}) ₂ (dpm) ₆] (Fe ₃ CrL ^{Et})	87
Tabela 4.14. Comparação de dimensões moleculares selecionadas para os complexos Fe ₃ CrL ^{Et} e Fe ₃ CrL ^{Ph} , sintetizados pela rota sintética em três etapas, com outras estruturas do tipo <i>star-shaped</i> (M ^{III} ₃ M ^{II} ^R) reportadas na literatura. As temperaturas de coleta de dados estão entre parênteses	88
Tabela 4.15. Valores dos parâmetros do Hamiltoniano de spin extraídos a partir do tratamento de dados experimentais para Fe ₃ CrL ^{Et} , Fe ₃ CrL ^{Ph2, (30)} e complexos Fe ₄ L ^{R, (28)}	93

Tabela 4.16. Resultados da análise elementar dos diversos produtos $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$	100
Tabela 4.17. Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura do complexo $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$)	105
Tabela 4.18. Parâmetros geométricos selecionados para $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$)	106
Tabela 4.19. Parâmetros estruturais selecionados para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-2}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$. Temperatura de coleta de dados: 293(2) K.....	106
Tabela 4.20. Parâmetros magnéticos extraídos a partir dos dados experimentais das curvas de χT versus T e de espectros de RPE.....	109
Tabela 4.21. Resultados de análise elementar e dosagem de metal para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-LiOBut-2}}$	114
Tabela 4.22. Resultados da análise elementar dos produtos $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$	117
Tabela 4.23. Absorções características dos compostos $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$. Valores expressos em cm^{-1}	119
Tabela 4.24. Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura de $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph-3}}$	121
Tabela 4.25. Ângulos selecionados para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph-3}}$	122
Tabela 4.26. Distâncias interatômicas selecionadas para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph-3}}$	123
Tabela 4.27. Comparação de dimensões moleculares selecionadas entre os complexos $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$. Temperaturas de coleta de dados entre parênteses	124
Tabela 4.28. Resultados da análise elementar para o produto A.....	126
Tabela 4.29. Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura de A	129
Tabela 4.30. Parâmetros geométricos selecionados para A	130
Tabela 4.31. Comparação de dimensões moleculares selecionadas para os complexos A, $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ e $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-2}}$, sintetizados pela rota sintética em três etapas. Temperaturas de coleta de dados são apresentadas entre parênteses.....	131
Tabela 4.32. Resultados da análise elementar dos diversos produtos $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Et}}$	135
Tabela 4.33. Resultados da análise elementar dos produtos $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$	139
Tabela 5.1. Condições de síntese empregadas nas tentativas de isolamento do $\{\text{V}(\text{L}^{\text{R}})_2\}^{3-}$, R = Et ou Ph	145
Tabela 5.2. Condições experimentais empregadas nas reações envolvendo titânio(III) e o álcool tripédico (R = Et) parcialmente desprotonado	146
Tabela 5.3. Resultados da análise elementar dos cristais C1-2.....	147
Tabela 5.4. Principais absorções registradas nos espectros IV-FT dos produtos C1-1, C1-2, C3 e C4. Em C1-1, C1-2, C3, R = Et no ligante tripédico; e, em C4, R = Ph. Valores expressos em cm^{-1}	149
Tabela 5.5. Atribuições tentativas das absorções no infravermelho registradas para C5, C6, C7 e C9. Valores expressos em cm^{-1}	156
Tabela 5.6. Resultados de análise elementar obtidos para C7	157

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

bzac	1-fenil-1,3-butadiona
deeda	<i>N,N'</i> -dietiletilenodiamina
dpm	Dipivaloilmetano
glyme	1,2-dimetoxietano
Hdbm	1,3-difenil-1,3-propanodiona ou dibenzoilmetano
Hdpm	2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadiona ou dipivaloilmetano
H₃L^{Et}	1,1,1-tris(hidroximetil)propano
H₃L^{Me}	1,1,1-tris(hidroximetil)etano
H₃L^{Ph}	1,1,1- tris(hidroximetil)fenilmetano
IV-TF	espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
OBu^t	<i>tert</i> -butóxido
OMe	Metóxido
RMN de ¹H	espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RPE	espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
SQUID	dispositivo supercondutor de interferência quântica
thf	Tetraidrofurano
tmeda	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilenodiamina

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

A descoberta e a exploração das propriedades magnéticas de certos materiais trouxeram enormes benefícios ao homem ao longo da sua evolução. A importância econômica de materiais com propriedades magnéticas tornou-se mais significativa após a segunda metade do século XX e, desde então, tem havido um aumento crescente de aplicações em setores industriais e tecnológicos, incluindo as áreas de *i)* geração e distribuição de energia; *ii)* eletrônica e telecomunicação; *iii)* sensoriamento e prospecção geológicos; *iv)* medicina; *v)* informática, entre outras.¹

Esta ampla variedade de aplicações e a crescente movimentação de recursos econômicos mundiais associados ao emprego de materiais magnéticos constituem forte motivação para o seu estudo, tanto no âmbito científico quanto tecnológico. Um dos objetivos principais da pesquisa nesta área é o entendimento fundamental dos fenômenos magnéticos, para viabilizar a descoberta e o desenvolvimento de novos materiais com propriedades magnéticas diferenciadas em relação àqueles que já vêm sendo utilizados comercialmente.¹

O magnetismo molecular é um campo científico interdisciplinar que envolve principalmente a Química e a Física e que possui uma origem relativamente recente – início da década de 1980 – a partir de uma transição da magnetoquímica clássica.^{2,3} Dentro desta subárea, um dos sistemas de descoberta mais recente e que vêm despertando cada vez mais atenção são os magnetos de uma molécula (*Single-Molecule Magnets* – SMMs).

O objetivo principal da pesquisa sobre SMMs concentra-se em projetar, sintetizar e caracterizar as propriedades desses materiais magnéticos (baseados em uma molécula) para uso no lugar de magnetos típicos (baseados em redes metálicas e iônicas) nas aplicações em que a miniaturização e a densidade de informação armazenada tornam-se cruciais.⁴ SMMs apresentam várias propriedades químicas e físicas distintas das conhecidas nos magnetos convencionais – além das magnéticas mencionadas a seguir – como por exemplo: baixa densidade, solubilidade em solventes orgânicos, compatibilidade química com polímeros para a formação de compósitos, entre outros.^{1b}

Outras características distintivas dos SMMs são a histerese (memória) magnética de origem molecular, a coexistência de efeitos clássicos (cooperatividade e reversão térmica de spins) e quânticos (tunelamento quântico da magnetização) e a propriedade de relaxação lenta do estado magnetizado.⁵ De fato, os SMMs se situam na fronteira entre sistemas clássicos e quânticos, constituindo bons materiais de partida para o estudo de novas fontes de magnetismo incluindo fenômenos de tunelamento e coerência quânticos, entre outras propriedades.^{3,6}

Neste contexto, aplicações em potencial destes compostos incluem a estocagem de informação em nível molecular e a utilização como *bits* em computação quântica.⁶ Outro grande atrativo é que estes materiais moleculares podem apresentar sinergia entre propriedades magnéticas, condutoras e ópticas, o que é interessante para aplicações tecnológicas.² Porém, para que as promissoras aplicações destes materiais sejam consolidadas, algumas questões críticas devem ser solucionadas além da obtenção dos complexos, como, por exemplo, a funcionalização e processabilidade destes materiais sem que ocorra a perda de suas propriedades magnéticas.^{7,8}

1.1.1. Propriedades Magnéticas Apresentadas por Magnetos Convencionais

A “memória” magnética (histerese magnética, Figura 1.1) apresentada por magnetos convencionais, os quais são geralmente constituídos por óxidos, haletos e ligas metálicas e não são classificados como SMMs, ocorre devido à interação entre os momentos magnéticos existentes por toda a rede do material, que são agrupados em domínios magnéticos. Dentro de cada domínio os momentos magnéticos individuais apontam em uma mesma direção; porém, de um domínio para outro os alinhamentos e a magnitude dos momentos magnéticos resultantes podem ser diferentes. Na ausência de campo magnético externo, as orientações destes momentos magnéticos resultantes são randômicas e o material se apresenta desmagnetizado; já na presença de um campo, os momentos magnéticos tendem a se orientar em uma mesma direção (Figura 1.1).^{1a}

Existe, porém, um tamanho crítico de partícula para o qual a divisão em domínios deixa de ser energeticamente favorável e, nestas situações, o material existe como um “monodomínio”. Este tamanho crítico é geralmente da ordem de nanômetros e, neste caso, o monodomínio permanece espontaneamente

magnetizado em uma só direção, o que leva à formação de um momento magnético gigante ou “supermomento”. Materiais deste tipo são denominados superparamagnetos. O fenômeno foi estudado por Néel e é semelhante ao paramagnetismo, porém só é observado em nanopartículas ferro- ou ferrimagnéticas.^{9a} Estas partículas frequentemente apresentam *anisotropia magnética uniaxial*, ou seja, uma direção preferencial segundo a qual a sua magnetização se orienta. Tal orientação pode ser invertida aleatoriamente pela ação da energia térmica, a qual é necessária para a superação da barreira de energia ΔE que limita o processo. O tempo necessário para que esta inversão ocorra é denominado “tempo de relaxação de Néel”.

A observação de um material no *estado superparamagnético* depende não apenas do seu tempo de relaxação e da energia térmica disponível, mas também da técnica experimental empregada para a medida. Se o tempo de medida for muito mais longo do que o tempo de relaxação do sistema, a medida efetivamente observará um estado flutuante com diferentes direções de magnetização não resolvidas. Se não há campo magnético externo aplicado, o momento magnético resultante, promediado no tempo, é igual a zero. Esta situação é chamada o *estado superparamagnético* do sistema. Neste caso, a aplicação de um campo externo pode magnetizar o material à semelhança de um paramagneto, mas a susceptibilidade magnética do superparamagneto é muito superior. Alternativamente, se o tempo médio entre mudanças de orientação for muito maior do que o tempo de medida, as partículas serão observadas num estado bem definido que é usualmente denominado “estado de bloqueio” do sistema.

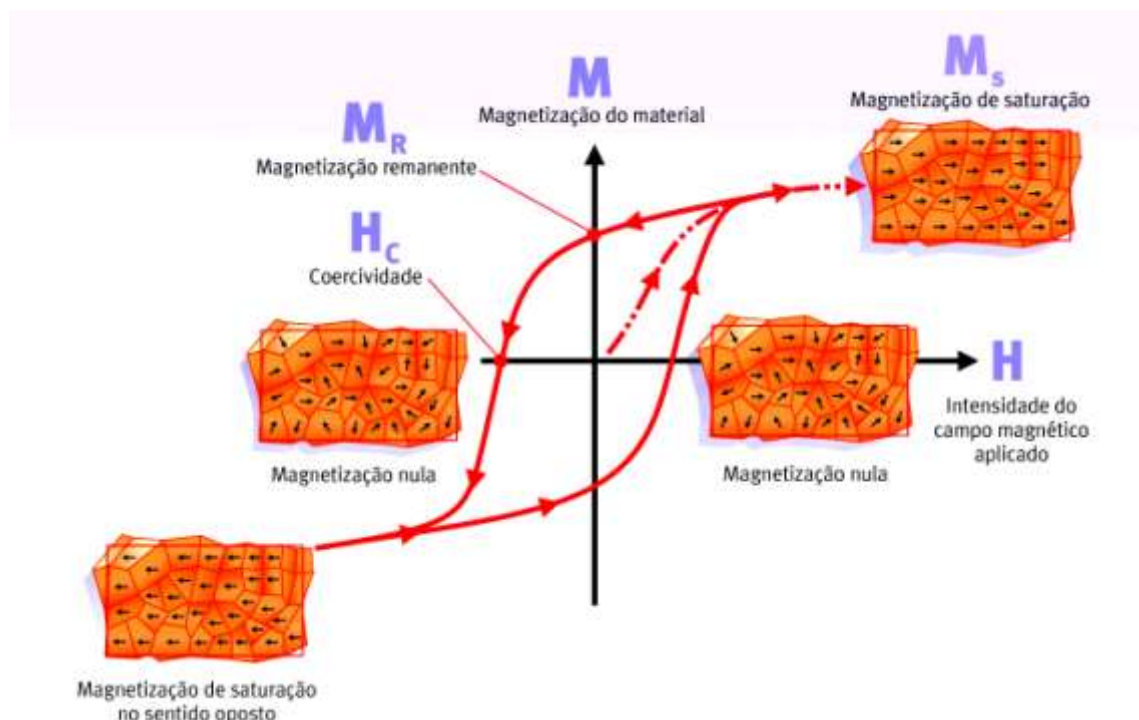


Figura 1.1. Ciclo de histerese de um magneto convencional, obtido com a aplicação de um campo externo sobre o material. A intensidade deste campo inicialmente é nula (magnetização nula) e é aumentada gradativamente (linha tracejada) até o material atingir a magnetização de saturação, na qual a magnetização do material não é mais alterada com o aumento na intensidade do campo. Depois disso, a intensidade do campo é diminuída e zerada novamente; caso neste ponto seja observada uma magnetização diferente de zero, diz-se que o material reteve magnetização (memória magnética) e esta magnetização é denominada remanente (M_R). O campo magnético é então aplicado no sentido inverso até atingir o campo coersivo (H_C), que corresponde à intensidade do campo inverso requerido para desmagnetizar a amostra. A intensidade de campo é então aumentada até que o material atinja a saturação magnética no sentido oposto; em seguida, a direção de aplicação do campo é novamente invertida a fim de fechar o ciclo de histerese. Os retângulos em laranja representam os domínios magnéticos e as orientações dos seus momentos magnéticos resultantes são representadas na forma de flechas.^{1a}

Em um caso mais simples, as propriedades destes nanomateriais podem ser entendidas pela consideração de que a direção do momento magnético é determinada pela existência da anisotropia uniaxial, a qual pode ter origem magnetocristalina, de forma ou magnetoelástica, ou pode ser induzida pela aplicação de um campo magnético. Uma vez orientado, este momento magnético possui um tempo de relaxação (τ) descrito por $\tau = \tau_0 \exp(K_\alpha V / k_\beta T)$, onde τ_0 é o fator pré-exponencial, K_α é a constante de anisotropia, V é o volume (tamanho) da partícula, k_β é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. No caso de partículas muito pequenas, o tempo de relaxação (τ) é geralmente muito menor do que o tempo de medida ou observação; nesta situação o momento magnético muda constantemente a sua orientação e o material encontra-se no estado superparamagnético. Já quando a temperatura torna-se muito baixa, τ torna-se

maior do que o tempo de medida e o sistema se encontra no estado bloqueado, no qual a inversão da orientação do momento magnético não ocorre tão rapidamente quanto a reorientação do campo aplicado. Desta forma, observa-se que as propriedades magnéticas dos materiais se modificam de acordo com as suas dimensões.⁹

1.1.2. A Descoberta e a Origem das Propriedades Magnéticas em SMMs

Os SMMs são complexos (frequentemente polinucleares) de íons de metais dos blocos d ou f , os quais geralmente interagem entre si, estrutural e magneticamente, através de pontes como as formadas por íons óxidos, haletos, alcóxidos, carboxilatos, entre outros ligantes.³

O primeiro complexo relatado na literatura como um magneto de uma molécula possui a fórmula molecular $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ e foi denominado **Mn₁₂Ac**. É muito comum neste ramo de pesquisa a abreviação dos nomes dos complexos sintetizados de acordo com a quantidade e natureza dos íons metálicos presentes na estrutura do complexo. Este composto foi sintetizado por Liz em 1980; porém, foi somente no início da década seguinte que ele teve suas propriedades magnéticas exploradas. Nesta molécula (Figura 1.2) existem quatro íons manganês(IV) ($S = 3/2$) e oito íons manganês(III) ($S = 2$), os quais encontram-se ligados por pontes oxo e acetato. Embora haja uma interação antiferromagnética entre estes dois tipos de íons, observa-se uma não-compensação entre os momentos magnéticos de spin individuais que resulta num complexo com um comportamento ferrimagnético.^{4b,10}

Em temperaturas baixas, observa-se um ordenamento dos momentos magnéticos de spin individuais dos centros metálicos que leva a um momento magnético de spin total elevado para o complexo no estado fundamental ($S_{\text{total}} = 10$, Figura 1.2). Além disso, a magnetização do **Mn₁₂Ac** relaxa lentamente após a aplicação de um campo magnético, sendo que o fenômeno chega a demorar anos para se completar. Abaixo da chamada temperatura de bloqueio (T_B), a magnetização fica praticamente bloqueada numa determinada orientação e, devido a isto, observa-se histerese magnética semelhante à apresentada por nanopartículas metálicas, previamente discutida na seção anterior, 1.1.1. Acima

desta temperatura, a histerese deixa de existir e as moléculas se comportam como superparamagnetos.¹¹

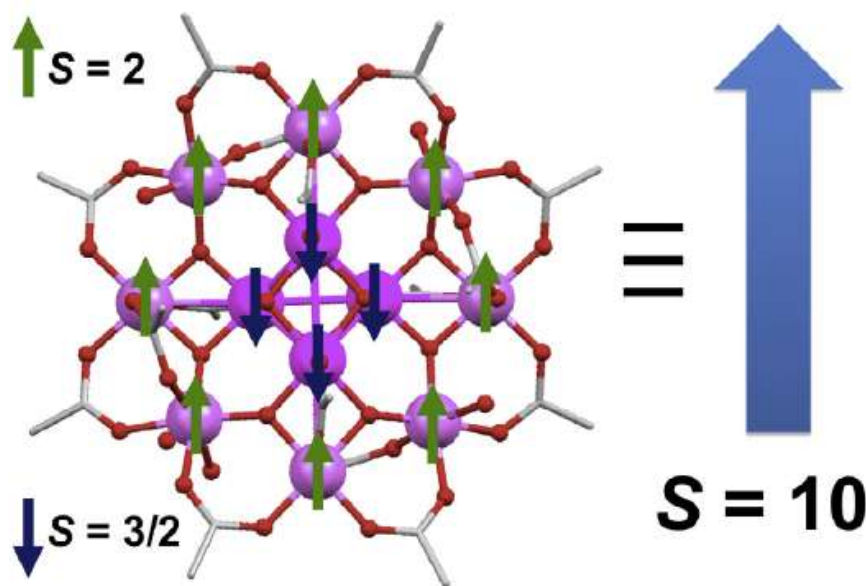


Figura 1.2. Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**Mn₁₂Ac**), contendo flechas ilustrativas que indicam as orientações dos momentos magnéticos de spin individuais de cada centro metálico. As flechas em azul representam os momentos magnéticos dos íons Mn^{IV} ($S = 3/2$) e as verdes dos íons Mn^{III} ($S = 2$), os quais, em baixas temperaturas, alinham-se antiparalelamente e resultam em um $S_{\text{total}} = 10$. Este momento magnético resultante está representado pela flecha maior ao lado da estrutura.¹⁰

A explicação para a desmagnetização lenta do **Mn₁₂Ac** (relaxação lenta da magnetização), que ocorre quando o campo inicialmente aplicado é removido, está intimamente relacionada com a existência de uma anisotropia magnética elevada no composto. A anisotropia magnética pode ter origem no acoplamento dos momentos magnéticos orbital e de spin totais do composto, seja no estado fundamental ou envolvendo estados excitados (acoplamento spin-órbita), pode ocorrer em consequência de distorções estruturais que baixem a simetria do complexo, pode advir das interações magnéticas intramoleculares ou mesmo da ocorrência destes efeitos em conjunto. O resultado físico da existência de anisotropia é que o momento magnético de uma molécula individual tem uma orientação espacial preferencial. Neste contexto, a molécula apresenta propriedades magnéticas diferentes dependendo da orientação do cristal a ser medido em relação à direção do campo magnético aplicado.^{11,12}

A orientação preferencial de magnetização no **Mn₁₂Ac** foi evidenciada por medidas da magnetização dos cristais após a aplicação de um campo magnético em

diferentes orientações. Por exemplo, a curva M versus H apresentada na Figura 1.3a revela que, quando o campo é aplicado na direção do denominado “eixo fácil de magnetização”, a magnetização do material atinge a saturação com intensidades menores do campo aplicado (H). Por outro lado, quando o campo é aplicado numa direção perpendicular a este eixo, ou seja, no plano denominado “plano duro de magnetização”, a saturação da magnetização só é atingida com intensidades maiores do campo aplicado. A Figura 1.3b representa o eixo fácil e o plano duro de magnetização na molécula **Mn₁₂Ac**.¹³

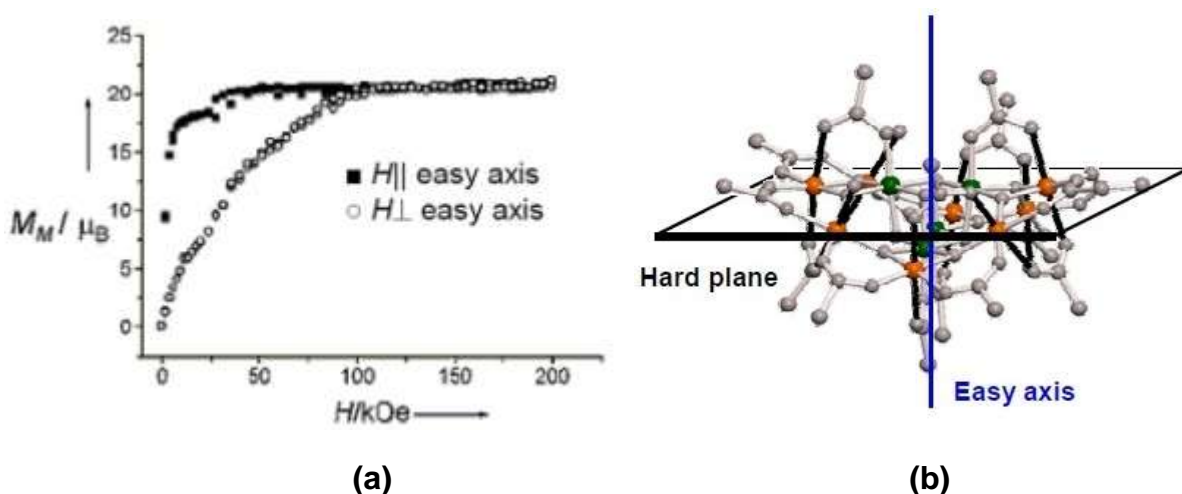


Figura 1.3. (a) Curvas de M versus H para o composto **Mn₁₂Ac**;¹³ (b) Representação do eixo fácil e do plano duro de magnetização para o complexo **Mn₁₂Ac**.^{14b}

Este comportamento magnético apresentado por **Mn₁₂Ac** está relacionado com a presença de um desdobramento de campo-zero (ZFS, *zero-field splitting*) neste composto, o qual faz com que os estados M_S já se encontrem desdobrados na ausência de um campo magnético externo. Os valores do número quântico S dão origem a $2S+1$ orientações do vetor \mathbf{S} no espaço, distinguidas, por sua vez, pelos valores do número quântico do momento magnético de spin (M_S), que varia na faixa $-S \leq M_S \leq +S$. Cada nível tem uma determinada energia dada por $E(M_S) = |D| S^2$ quando S é inteiro, onde D é o parâmetro de desdobramento de campo zero axial. Parâmetros D negativos resultam numa barreira de energia potencial entre os estados $+M_S$ e $-M_S$ de um mesmo estado S , sendo que neste caso os valores maiores de S apresentam as energias mais baixas. Esta é a barreira de energia que deve ser superada para reverter a magnetização após a aplicação de um campo magnético que perturba o estado de equilíbrio do sistema (Figura 1.4a).

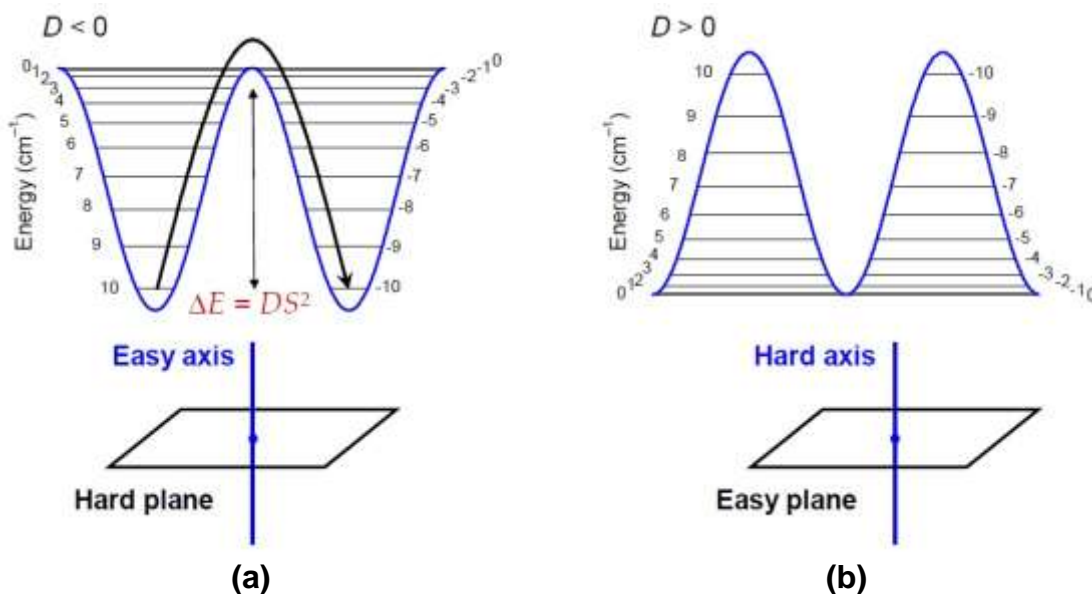


Figura 1.4. Diagramas de energia para compostos contendo (a) um eixo fácil de magnetização ($D < 0$) e (b) um plano fácil de magnetização ($D > 0$).^{14b}

A Figura 1.4a apresenta um diagrama de energia potencial que se aplica à molécula de **Mn₁₂Ac**, a qual apresenta um parâmetro de desdobramento de campo zero (D) negativo. Este desdobramento é a base do fenômeno da relaxação lenta da magnetização e, portanto, está na origem do comportamento magnético de interesse nos magnetos de uma molécula. Já valores positivos de D levam à situação inversa, em que os níveis de energia com menores valores de S estarão mais estabilizados (Figura 1.4b). Neste tipo de diagrama, o que se observa é um poço de energia potencial e a molécula apresentará um plano fácil de magnetização.¹⁴

A Figura 1.5 representa o comportamento do sistema em resposta à aplicação de um campo magnético externo. Inicialmente, o sistema se encontra em equilíbrio e os dois estados M_S de energia mais baixa estão igualmente populados (Figura 1.5a). A aplicação de um campo magnético externo ao longo do eixo fácil de magnetização quebra a degenerescência dos estados M_S e estabiliza um dos poços de energia, como representado pela Figura 1.5b. Nesta situação, o estado M_S de energia mais baixa passa a ser mais populado. Quando o campo externo é removido, os estados de mesmo valor de M_S voltam a estar degenerados; porém, para que o sistema retorne ao equilíbrio através da reorientação dos momentos magnéticos de spin (relaxação da magnetização), há a necessidade de se superar a barreira energética existente entre estes níveis (Figura 1.5c).¹⁵

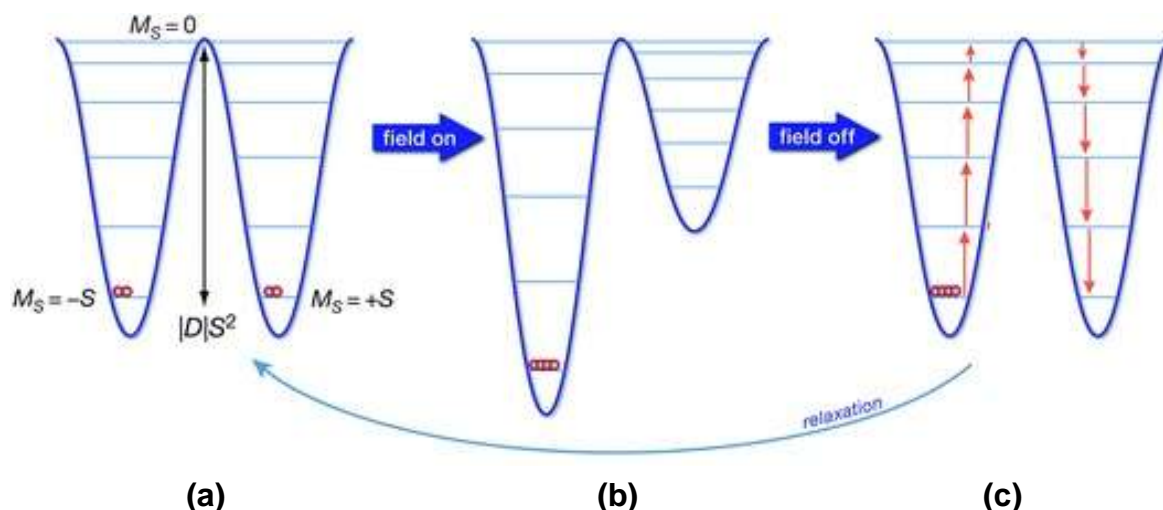


Figura 1.5. Representação dos níveis de energia dos estados M_S com anisotropia de eixo fácil de magnetização: **(a)** na ausência de campo magnético, os níveis $M_S = \pm S$ encontram-se igualmente populados; **(b)** a aplicação de um campo magnético popula seletivamente o nível $M_S = -S$, o qual apresenta energia mais baixa nesta situação e **(c)** após a remoção do campo magnético, o retorno ao equilíbrio ocorre através de várias etapas (relaxação).¹⁵

A magnitude da barreira de energia potencial depende dos valores de S e D pela relação $|D|S^2$, que é válida para valores inteiros de S (Figura 1.6). O processo de relaxação segue um mecanismo ativado termicamente que pode ser descrito pela lei de Arrhenius (equação na Figura 1.6b), em analogia com os processos cinéticos de reações químicas. Nesta equação, ΔE representa o valor da barreira de energia para a inversão da magnetização do sistema em estudo e τ_0 é o fator pré-exponencial, o qual é dependente dos valores de S e ΔE (Figura 1.6b).^{13,14b}

Desta forma, um magneto de uma molécula (SMM) é um composto que exhibe um efeito de relaxação lenta da magnetização com origem puramente molecular. Em outras palavras, esta molécula pode ser magnetizada por um campo magnético externo em uma dada temperatura e, quando este campo é removido ela permanece magnetizada, sendo esta uma propriedade da molécula individual, sem que nenhuma interação intermolecular adicional seja requerida para que o fenômeno ocorra. Esta propriedade faz dos SMMs compostos fundamentalmente diferentes dos magnetos *in bulk* tradicionais comentados na seção 1.1.1.

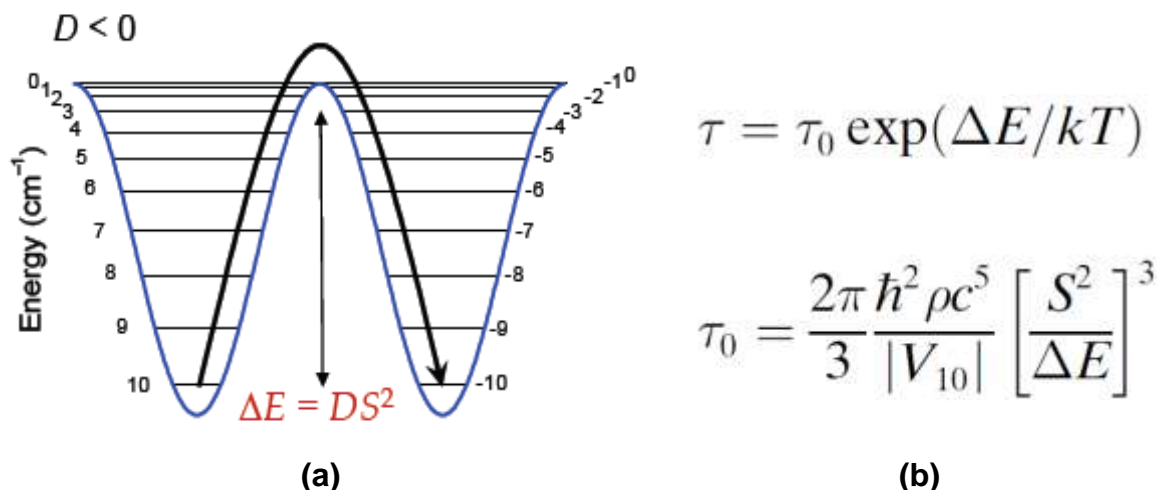


Figura 1.6. (a) Representação da barreira de energia existente entre os estados $M_S = \pm S$ em um sistema com anisotropia de eixo fácil de magnetização. (b) Equação de Arrhenius, aplicável ao processo de relaxação magnética, onde ρ e V_{10} são a velocidade do som e o acoplamento spin-fônon entre os estados $M_S = \pm 1$ e $M_S = 0$, respectivamente.^{13,14b}

Nesta situação, a molécula se comporta como um verdadeiro magneto de dimensões moleculares. O ordenamento das unidades moleculares na rede cristalina, por sua vez, resulta em nanomagnetos idênticos e iso-orientados e, assim, cristais de SMMs funcionam como uma coleção de nanomagnetos monodispersos ao contrário de outros materiais magnéticos, nos quais pode haver domínios de tamanhos e orientações variados. A interação intermolecular é considerada desprezível, uma vez que cada molécula encontra-se diluída magneticamente na rede cristalina devido à distância entre entidades vizinhas e à presença dos ligantes diamagnéticos.^{3,6} Isso é relevante porque evita (ou minimiza) a ocorrência de interações antiferromagnéticas intermoleculares, comuns em sistemas magnéticos bi- ou tridimensionais, que diminuem o valor de S total do sistema de interesse.

Além de uma orientação preferencial da magnetização na molécula de $Mn_{12}Ac$, foi também observado nas curvas de M versus H que, quando o campo aplicado era invertido e posteriormente zerado o composto apresentava uma magnetização resultante (magnetização remanente), indicando com isto a presença de histerese magnética. Esta propriedade é dependente da temperatura de análise e da velocidade de varredura do campo, o que permite determinar a temperatura máxima, denominada temperatura de bloqueio (T_B), na qual a curva de histerese passa a ser observada. A Figura 1.7 apresenta curvas de histerese registradas para o composto $Mn_{12}Ac$ em diferentes temperaturas. Estas curvas apresentam alguns “degraus” em determinadas intensidades de campo, cuja presença foi atribuída a um mecanismo de relaxação adicional por tunelamento quântico. Isto significa que, quando o campo

aplicado atinge determinadas intensidades, as funções de onda de diferentes estados $\pm M_S$ tornam-se degeneradas e os momentos magnéticos de spin podem inverter a sua orientação por tunelamento. Em consequência, o composto é desmagnetizado mais rapidamente, o que leva à queda brusca da magnetização observada em cada “degrau” (Figura 1.7).^{13,14b}

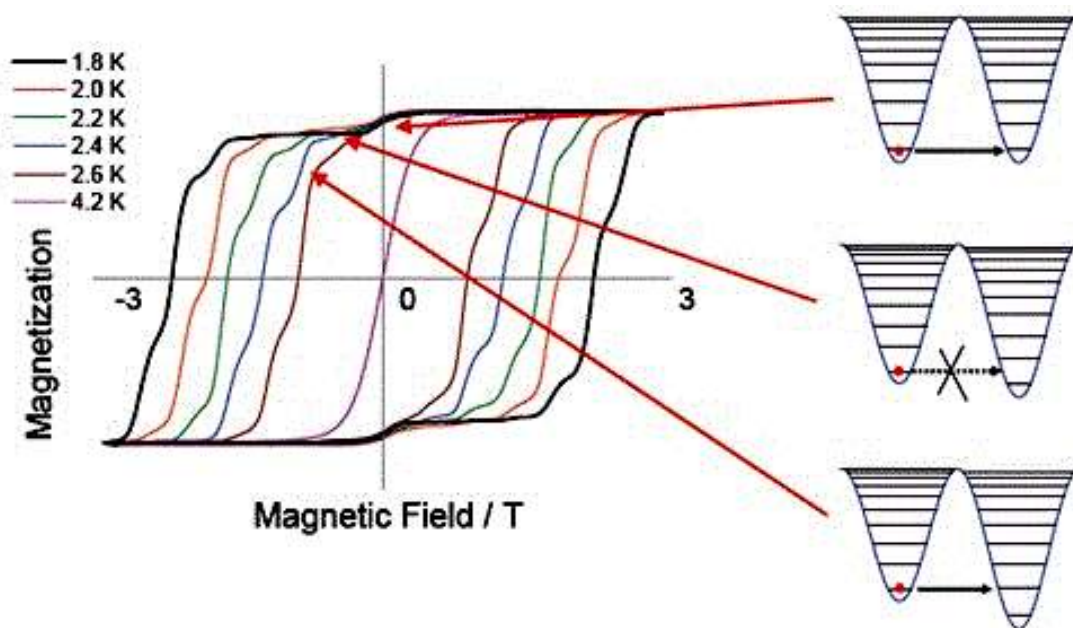


Figura 1.7 À esquerda: Curvas de histerese registradas em diferentes temperaturas para o complexo **Mn₁₂Ac**. À direita: O diagrama de energia no topo representa a situação de campo zero com magnetização remanente. Nesta situação, os estados M_S de sinais opostos podem se sobrepor e o composto pode relaxar por tunelamento. Diagrama de energia na parte central: Quebra da degenerescência dos estados M_S em decorrência da aplicação do campo. Nesta situação, as funções de onda não podem se combinar. Diagrama de energia inferior: em determinadas intensidades de campo as energias dos estados M_S de sinais opostos voltam a se cruzar, ocorrendo a relaxação por tunelamento.^{13,14b}

Após a descoberta destas propriedades apresentadas pela molécula **Mn₁₂Ac**, outros sistemas polinucleares tiveram as suas propriedades magnéticas exploradas, como por exemplo o complexo octanuclear **[Fe₈O₂(OH)₁₂(tacn)₆Br₈ (Fe₈)**, onde tacn = 1,4,7-triazaciclononano (Figura 1.8). Este complexo possui dois íons ferro(III) spin baixo e seis íons ferro(III) spin alto, resultando em um número quântico do momento magnético de spin total (S) igual a 10 no estado fundamental. Esta molécula também apresenta anisotropia magnética com valor de D negativo. Ela possui um eixo fácil de magnetização, assim como apresenta um efeito de histerese similar ao apresentado pelo **Mn₁₂Ac**.^{3,11,16}

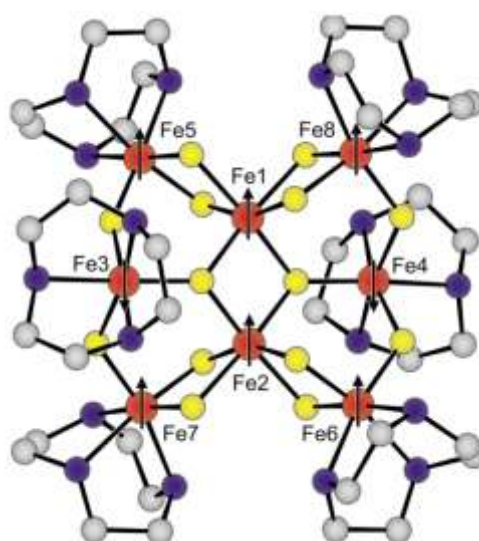


Figura 1.8. Representação da estrutura molecular e do arranjo dos momentos magnéticos de spin dos centros metálicos individuais no complexo $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$ (Fe_8 , tacn = 1,4,7-triazaciclono-nano).^{11a}

No estágio atual da pesquisa com SMMs, as propriedades de relaxação lenta da magnetização e histerese magnética de origem molecular só são observadas em temperaturas muito baixas, da ordem da temperatura de liquefação do hélio (He). Assim, um dos maiores desafios atuais é a obtenção de novos SMMs com temperaturas de bloqueio mais altas, o que aumentaria o potencial de aplicação destes materiais em temperaturas mais acessíveis, ou seja, tão próximas quanto possível da temperatura ambiente.^{3,7}

1.1.3. Metodologias e Desafios Sintéticos

Atualmente, boa parte dos projetos de pesquisa relacionados com o magnetismo molecular são dirigidos à síntese e ao estudo de novos complexos metálicos polinucleares, com o intuito de melhorar o entendimento dos mecanismos de troca e de relaxação magnética e de produzir novos agregados moleculares com momento angular de spin total elevado e forte anisotropia magnética.^{7,17} Desta forma, o campo da química sintética tem sido estimulado e vem contribuindo enormemente para a obtenção de moléculas com topologias bem definidas, algumas bem peculiares,¹⁸ e que apresentem propriedades magnéticas diferenciadas.

Os SMMs apresentam, em geral, como já comentado anteriormente, além do estado fundamental com um valor alto de S , um parâmetro de desdobramento de

campo zero D alto e negativo (anisotropia magnética elevada). O valor de D determina, em temperaturas abaixo de T_B , a altura da barreira energética para a inversão do spin molecular total – a origem da “memória magnética” do material. Este campo de pesquisa é muito ativo, sendo que muitos esforços têm sido devotados a (i) aumentar a nuclearidade dos agregados moleculares, pela adição de mais centros metálicos; (ii) aumentar a magnitude do momento angular de spin total no estado fundamental; e (iii) aumentar a temperatura de bloqueio abaixo da qual o comportamento de SMM é observado, para ampliar o potencial de aplicação destas moléculas.

Os objetivos (i) e (ii) acima, embora compatíveis, nem sempre são satisfeitos simultaneamente, o que os torna ainda mais desafiadores. De fato, a abordagem *bottom-up* ou de construção molecular adotada na química sintética já produziu, por exemplo, um agregado **Mn₈₄** em forma de anel, com dimensões nanométricas (diâmetro externo de 4,2 nm, espessura de 1,2 nm e abertura circular central de 1,9 nm), mas que apresenta um spin molecular total relativamente baixo ($S = 6$) devido à existência de fortes interações de troca antiferromagnética, e só funciona como um SMM abaixo de 1,5 K.¹⁹ Adicionalmente, $\text{Na}_{15}\text{Fe}_3\text{Co}_{16}[\text{Mo}_{176}\text{O}_{528}\text{H}_3(\text{H}_2\text{O})_{80}]\text{Cl}_{27} \cdot 450\text{H}_2\text{O}$, outro complexo circular “gigante”, embora contenha centros potencialmente paramagnéticos de Mo^{V} , Co^{II} e Fe^{III} , apresenta um comportamento paramagnético normal dominado por interação antiferromagnética fraca entre Co^{II} e Fe^{III} .²⁰ Um outro complexo, com um arcabouço **Mn₁₉** e um estado fundamental com S (recorde) = 83/2, não apresenta características de SMM devido a uma anisotropia magnética muito baixa.²¹

Na realidade, a ideia de que um maior número de centros metálicos resulta automaticamente num valor mais alto do spin total do complexo é muito simplificada, pois na prática é muito difícil impedir que os momentos magnéticos dos íons metálicos individuais acoplem antiparalelamente, resultando, com frequência, em estados fundamentais com valores de S surpreendentemente baixos para agregados moleculares grandes.²² Este tipo de acoplamento também é comum em sistemas magnéticos bi- e tridimensionais, o que frequentemente leva os sistemas de menor dimensionalidade, como os SMMs, a apresentarem as propriedades magnéticas mais interessantes.

Já o objetivo de um valor mais alto de T_B (item iii acima) foi parcialmente atingido quando um complexo hexamanganês(III) com um estado fundamental com

S = 12 apresentou uma temperatura de bloqueio de 4,5 K,²³ ou seja, 1 K acima do recorde do complexo **Mn₁₂Ac**, o primeiro SMM caracterizado como tal.²⁴ Esta alteração foi obtida através da introdução de ligantes orgânicos volumosos que provocaram distorções estruturais em complexos **Mn₆** já conhecidos, mudando a natureza das interações de troca magnética (de antiferromagnética para ferromagnética). Isso alterou o spin molecular total (**S**), a barreira energética para a reversão da magnetização (U_{eff}) e o valor do parâmetro D de campo zero do complexo em relação ao descrito para a família de compostos **Mn₁₂**. Outro marco no alcance deste objetivo foi consequência da introdução de íons lantanídeos nos complexos, uma vez que estes íons, quando imersos em campos ligantes específicos, apresentam uma anisotropia magnética axial extremamente grande. Isto levou a valores de T_B entre 36 e 50 K em SMMs monometálicos.²⁵

Uma das metodologias sintéticas mais utilizadas para se atingir os objetivos descritos acima faz uso da tendência termodinâmica à automontagem (*self-assembly*) molecular através de uma reação *one-pot*. Neste tipo de procedimento, os materiais de partida são geralmente colocados para reagir em uma única etapa a fim de formarem a estrutura organizada mais favorecida termodinamicamente. Embora esta metodologia tenha levado à obtenção de muitas moléculas com propriedades magnéticas interessantes, observa-se que ela deixa muito a desejar no que diz respeito ao controle sintético relacionado à nuclearidade, conectividade entre os átomos e parâmetros estruturais dos produtos de interesse. Uma elevada organização estrutural no composto obtido por este método só é garantida quando o ligante orgânico e o íon metálico possuem tendências específicas no seu modo de ligação, as quais favorecem a formação de estruturas mais ou menos previsíveis. Quando o ligante possui diferentes modos de coordenação, reações *one-pot* podem levar a vários tipos de estruturas moleculares, como por exemplo: a) arranjos unidimensionais tipo corrente, b) arranjos bidimensionais tipo camada, c) arranjos tridimensionais tipo rede ou d) estruturas zero-dimensionais do tipo que pode apresentar propriedades de SMM. Em vista desta variabilidade, esta metodologia vem se mostrando muito precária quando se pretende obter um composto com uma topologia estrutural planejada.²⁶

Uma alternativa sintética para a obtenção de complexos polinucleares encontra-se no uso da síntese modular que apresenta um maior controle sobre o curso da reação quanto comparada com reações *one-pot*. Diferentes módulos

(complexos contendo um ou mais centros metálicos) são capazes de reagir com outros módulos através de átomos doadores apropriados. Nestas sínteses, os centros metálicos apresentam uma esfera de coordenação parcialmente preenchida por ligantes relativamente inertes e o controle da nuclearidade é feito através de um ligante mais lábil (fechador). Esta rota relativamente simples e direta faz uso de complexos metálicos como ligantes e tem se mostrado eficaz para resolver o problema de baixa nuclearidade dos compostos obtidos por outras metodologias, possibilitando também a obtenção de compostos heteronucleares. Esta metodologia possui vantagem adicional sobre as sínteses *one-pot* tradicionais, pois é capaz de oferecer um maior controle sobre o curso da reação e sobre os produtos formados.^{3,7,17, 27}

A escolha de blocos de construção adequados à obtenção de topologias estruturais bem definidas é muito importante quando se quer um complexo que apresente os requerimentos necessários para um comportamento de SMM.²⁶ Uma abordagem utilizada para se atingir valores elevados de *S* é a utilização de íons metálicos que já possuam componentes de spin individuais elevados. Neste contexto, íons como manganês(II), manganês(III) e ferro(III) de spin alto apresentam-se como bons candidatos na síntese destes compostos.² Na grande maioria dos complexos que possuem comportamento de SMM, os íons metálicos são conectados via átomos em ponte; dentre os ligantes mais utilizados para tal papel encontram-se carboxilatos, alcóxidos, oxo, azidas e cianetos.^{7,27}

A síntese modular, quando bem planejada, é capaz de levar à formação de diferentes topologias moleculares apenas pela modificação das estruturas e propriedades de coordenação dos “módulos”, como, por exemplo, a troca ou derivatização dos ligantes nos complexos mono ou binucleares que são empregados como reagentes de partida. A Figura 1.9 apresenta uma representação esquemática, de fácil visualização, da formação de dois diferentes complexos tetranucleares obtidos por síntese modular: **(a)** forma linear e **(b)** forma de estrela (*star-shaped*).^{7,17,27}

Apesar destes avanços, sem dúvida significativos, os exemplos de literatura atestam quanto trabalho experimental e de planejamento ainda é necessário para a obtenção de SMMs com alta barreira energética para a inversão da magnetização e alta temperatura de bloqueio. Na realidade, a obtenção de comportamento SMM em temperaturas de bloqueio mais práticas, com partículas ainda na escala nanométrica

e com solubilidade e estabilidade que permitam o seu processamento, são grandes desafios que ainda deverão ser superados para a montagem de arranjos ordenados de SMMs sobre superfícies – o que parece ser essencial para aplicações tecnológicas.

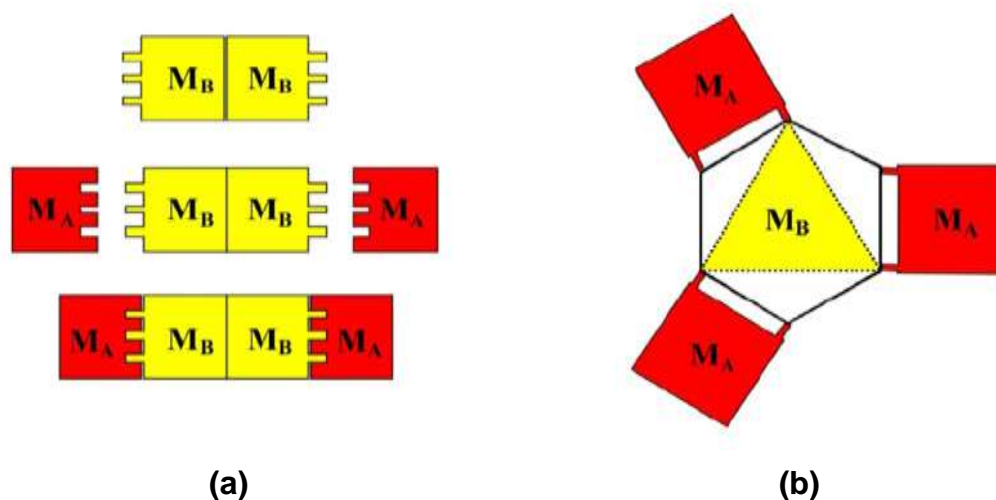


Figura 1.9. Representação dos complexos polinucleares formados pela síntese modular: **a)** forma linear e **b)** forma de estrela. M_A e M_B são as representações dos átomos metálicos, podendo ser ou não iguais.⁷

1.1.4. Topologias de Interesse neste Trabalho

Desde o ano de 2011, o nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo um trabalho em colaboração com o LaMM (*LABoratorio di Magnetismo Molecolare*) coordenado pela Profa. Roberta Sessoli (*Università degli Studi di Firenze*, Itália), que visa a obtenção de novos SMMs. O trabalho está relacionado com um sistema polinuclear de ferro(III) spin alto, do qual o primeiro representante foi o complexo $[\text{Fe}_4(\text{OMe})_6(\text{dpm})_6]$ (denominado **Fe₄**, com dpm = dipivaloilmetano), estudado desde o final dos anos 1990 pelo grupo de pesquisa de Florença em associação com o Prof. Andrea Cornia, da *Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia*.²⁶

No complexo **Fe₄**, um íon Fe^{III} central (Figura 1.10a) está conectado aos outros três íons através de seis pontes μ -metóxido, gerando uma topologia triangular do tipo estrela (Figura 1.9b). Foi observado um acoplamento antiferromagnético entre os momentos magnéticos de spin dos três íons metálicos externos (spin *up*) e o momento magnético de spin do íon central (spin *down*), o que gera um efeito de não-compensação total de spins (Figura 1.10b). Em consequência, a molécula

possui um estado fundamental com S igual a 5 e, desta forma, uma natureza ferrimagnética.^{11a,26}

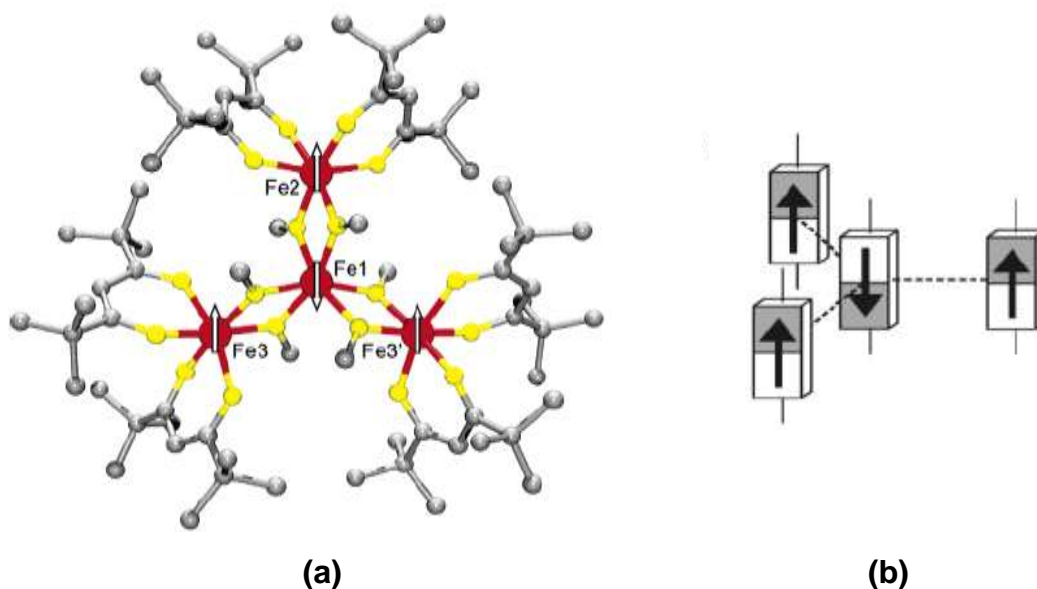


Figura 1.10. Representações **(a)** da estrutura molecular do complexo $[\text{Fe}_4(\text{OMe})_6(\text{dpm})_6]$ (Fe_4) e **(b)** do esquema de não-compensação no alinhamento dos momentos magnéticos de spin individuais de cada íon Fe^{III} na molécula tetranuclear.^{26,11a}

Apesar das propriedades magnéticas interessantes apresentadas por este complexo, a sua síntese foi realizada por reações *one-pot*, as quais apresentam, como uma característica negativa, a falta de um controle sintético fino. Além disso, o composto é instável em solução e decompõe-se com a formação do complexo binuclear utilizado como material de partida, $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$, e de complexos mononucleares com ligantes β -dicetonatos.

Investigações posteriores realizadas pelo mesmo grupo de pesquisa²⁸ levaram a uma descoberta muito interessante: na presença de um álcool tripédico $\text{H}_3\text{L}^{\text{R}}$ (Figura 1.11a, R = alquila ou arila), os seis ligantes metóxidos associados ao íon central desprotonam o poliálcool e assim favorecem uma troca que pode ser representada por $6 \text{ MeO}^- \Rightarrow 2 (\text{L}^{\text{R}})^{3-}$. O complexo resultante possui a mesma topologia (Figura 1.11b), porém nele o íon Fe^{III} central está coordenado a duas unidades do alcóxido tripédico $(\text{L}^{\text{R}})^{3-}$ (Figura 1.11c), enquanto cada dois átomos de oxigênio de sua esfera de coordenação conectam-se a um dos três íons ferro(III) externos. Esta estrutura central do tetrâmero $(\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2\}^{3-})$, Figura 1.11c) foi denominada o *core* (núcleo, componente central) do complexo. Outros complexos homometálicos de ferro(III) contendo diferentes ligantes tripédicos (com grupos R

diferentes) foram sintetizados e mostraram-se estáveis em solução, além de apresentarem relaxação lenta da magnetização 17 K acima da temperatura observada para o complexo original com ligantes metóxidos. Além disto, estudos de deposição de compostos Fe_4 (ou $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{R}}$) em superfícies de ouro metálico demonstraram que estas moléculas não sofrem deformação estrutural significativa quando ancoradas à superfície e mantêm as suas propriedades magnéticas originais.^{28,29} Estes resultados indicam que compostos com esta topologia são bons candidatos para estudos de histerese magnética de SMMs em superfícies. O sucesso na funcionalização e na deposição destes SMMs deve-se à presença dos alcóxidos tripédicos no *core* do complexo, porque estes ligantes podem conter diferentes grupos R funcionalizados (Figura 1.11a) que apresentam afinidades químicas específicas em relação à superfície.^{8,29}

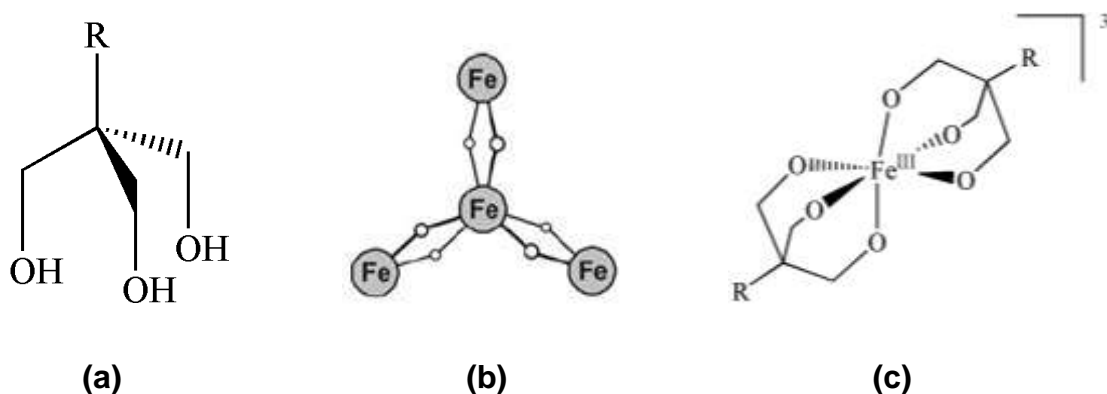


Figura 1.11. Representações da (a) estrutura de um álcool tripédico genérico ($\text{H}_3\text{L}^{\text{R}}$), (b) topologia *star-shaped* genérica do novo complexo formado pela troca dos ligantes OMe^- por $(\text{L}^{\text{R}})^{3-}$, $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ e (c) esfera de coordenação do íon ferro(III) central no *core* (núcleo) do complexo.

A fim de aumentar o momento magnético de spin total desta molécula tetranuclear e assim obter uma resposta magnética mais acentuada, uma estratégia adotada pelo grupo italiano foi a troca do íon ferro(III) central ($S = 5/2$) por um íon metálico com um momento magnético de spin individual menor, como cromo(III) ($S = 3/2$). Com isso, o momento magnético de spin total da nova molécula, $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$, no estado fundamental, seria aumentado para $S = 6$. Porém, na tentativa de obtenção desse novo complexo por uma reação *one-pot* (como no caso das moléculas Fe_4), obteve-se cristais com dois compostos cocrystalizados, a espécie homometálica $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ e o complexo heterometálico desejado, $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$, na proporção de 16% para 84%, respectivamente. Este resultado advém do baixo nível de controle da síntese *one-pot*.³⁰

Foi neste contexto que o nosso grupo de pesquisa se inseriu para colaborar com os pesquisadores italianos do LaMM, devido à nossa experiência sintética com ligantes alcóxidos e β -dicetonatos.³¹ O intuito é sintetizar novos complexos tetranucleares com topologia *star-shaped* a partir de rotas sintéticas modulares com o maior controle sintético possível, a fim de obter compostos heterometálicos puros. Para isto, estão sendo utilizados íons metálicos com S elevado nas posições externas do triângulo e um íon central com S baixo (Figura 1.12a), a fim de aumentar a resposta magnética apresentada por este tipo de molécula. Um desafio posterior é a síntese de análogos destas moléculas com álcoois tripédicos derivatizados com grupos funcionais de interesse na parte R do ligante (Figura 1.12b). Esta funcionalização do álcool tripédico permitirá a interação dos complexos com superfícies (metálicas, de óxidos, nanotubos, etc.) que possuam afinidade pelo grupo funcional R específico. Espera-se que tal superfície modificada com o magneto molecular possa ser empregada em aplicações futuras como as mencionadas acima.

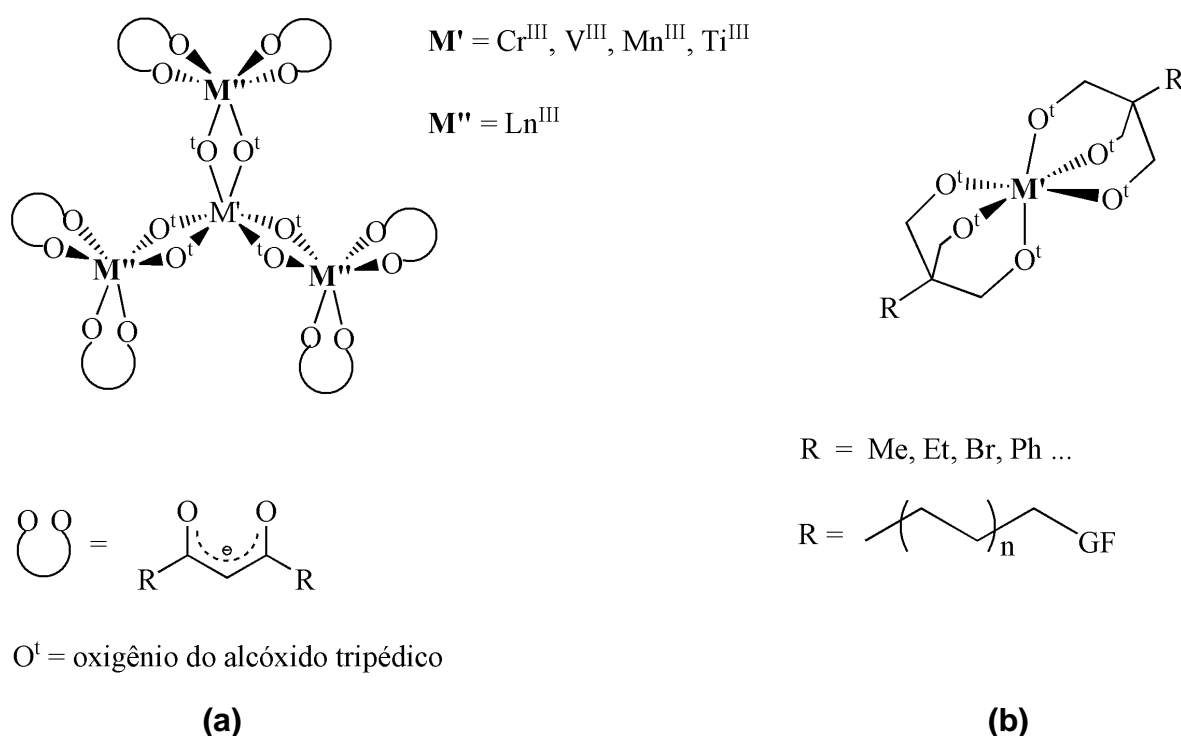


Figura 1.12. Modificações propostas em: **(a)** metais do complexo *star-shaped*; e **(b)** grupo R do ligante tripédico da *core*, com o objetivo de diferenciar as propriedades magnéticas da molécula. GF = grupo funcional.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar complexos polinucleares homo- e heterometálicos contendo alcóxidos e β -dicetonatos como ligantes e investigar o seu comportamento magnético, visando a obtenção de novos magnetos baseados em uma molécula (*single-molecule magnets*, SMMs).

1.2.2. Objetivos Específicos

- I. Sintetizar e caracterizar (estrutural e espectroscopicamente) blocos construtores mono- ou binucleares homometálicos para emprego em sínteses inorgânicas modulares;
- II. Sintetizar e caracterizar novos complexos polinucleares homo- e heterometálicos a partir dos complexos do item I, através de sínteses modulares com alcóxidos mono- ou polidentados e β -dicetonatos como ligantes. Estes novos complexos conterão principalmente metais de transição em estado de oxidação +III, como Fe, Cr, V, Ti e Ga.
- III. Estudar o comportamento magnético dos novos complexos polinucleares por técnicas de susceptometria DC e AC (medidas de susceptibilidade magnética em campo magnético estático e oscilante, respectivamente);
- IV. Analisar os fatores que contribuem para a maior ou menor estabilidade cinética e termodinâmica dos complexos *star-shaped* sintetizados neste trabalho.

CAPÍTULO 2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE

A maior parte das operações experimentais foi realizada sob N₂ (pureza 99,999%, White Martins) ou sob vácuo de 10⁻³/10⁻⁴ Torr, utilizando técnicas de Schlenk ou *glove-box*. O gás utilizado nas linhas de Schlenk foi resfriado a 77 K com N_{2(l)} para retirar traços de água e O₂. Os experimentos conduzidos ao ar serão devidamente especificados no decorrer do texto

2.2. DESCRIÇÃO GERAL DA APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.2.1. Análise elementar (teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e metais)

As análises dos teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio e metais (vanádio, ferro, gálio e lítio) nos compostos sintetizados foram realizadas pelo laboratório MEDAC, em Egham (Surrey, Inglaterra). As análises de CHN foram feitas por combustão, enquanto as dosagens de metal empregaram a técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Neste último caso, o equipamento utilizado foi um espectrômetro Varian Vista MPX ICP-OES. Todas as amostras foram pesadas e manipuladas sob argônio. Informações adicionais sobre estas dosagens estão disponíveis em <http://www.medacLtd.com/services.html#top>.

2.2.2. Difratomia de Raios X (monocristal)

As análises estruturais por difratometria de raios X de monocristal dos compostos **Fe₃CrL^{Et}** e **Fe₃VL^{Et}** foram realizadas pelo Prof. Davi F. Back no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), utilizando um difratômetro Bruker Kappa X8 APEX II CCD equipado com detector de área (CCD) e radiação monocromática de $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ (Mo-K α).

As demais estruturas moleculares e cristalinas descritas neste trabalho foram resolvidas no Departamento de Química da UFPR (DQUI) pelo Dr. David Lewis Hughes e pelo pós-doutorando André Luis Rüdiger, utilizando um difratômetro Bruker modelo D8 Venture equipado com duas fontes de raios X (Cu e Mo). As estruturas cristalinas foram resolvidas por métodos diretos (SHELXS-2013)³² e refinadas em F^2 com SHELXL-2013.^{32b,33} Os diagramas de estruturas moleculares foram desenhados com o programa ORTEP-3 for WINDOWS.³⁴

2.2.3. Difractometria de Raios X de Pó

A análise do composto **A**, $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$, por difratometria de raios X de pó foi realizada no Departamento de Química da Universidade de Florença (Itália) com a colaboração do Dr. Samuele Ciattini e da Dra. Marie-Emmanuelle Boulon, utilizando um difratômetro de pó Bruker D8 Advance equipado com uma fonte de Cu (K_α , $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

2.2.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF)

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) na região de $400 \text{ a } 4000 \text{ cm}^{-1}$ foram obtidos em um instrumento BIORAD FTS-3500GX (resolução de 2 cm^{-1}) no Departamento de Química da UFPR. As análises foram feitas em emulsão com óleo mineral (Nujol) ou em pastilhas com KBr. O óleo foi tratado com sódio metálico antes do uso; as emulsões foram preparadas sob $\text{N}_{2(g)}$ e espalhadas entre duas placas de KBr. O Nujol apresenta bandas (cm^{-1}) em 2960 e 2872 ($\nu(\text{C-H}, \text{CH}_3)$); 2853 e 2926 ($\nu(\text{C-H}, \text{CH}_2)$); 1465 ($\delta(\text{C-H}, \text{CH}_2)$); 1450 e 1355 ($\delta(\text{C-H}, \text{CH}_3)$) e 720 ($\rho(\text{C-H}, \text{CH}_2)$),³⁵ que serão indicadas nos espectros por asteriscos (*). Já o KBr utilizado para a confecção das pastilhas foi previamente seco a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) dos compostos **Fe₃CrL^{Et}**, **Fe₃VL^{Et}**, **Fe₃VL^{Ph}** e **A** foram feitas a 303 K em um espectrômetro Bruker Avance 400 operando a 9,4 T e equipado com uma sonda multinuclear (5 mm) de detecção direta no Departamento de Química (DQUI) da UFPR. Nos espectros de RMN de ¹H foram utilizados tetrametilsilano (tms) e benzeno deuterado como referência e solvente, respectivamente.

Já as análises por RMN de ¹H dos compostos **Ga₂dpm**, **V₂dpm**, **Ti₂dpm**, **VP2** e **Ga₃VL^{Ph}-1** em C₆D₆, bem como de **V₂dbm** e **Ti₂dbm** em CDCl₃, foram realizadas à temperatura ambiente no DQUI/UFPR em um espectrômetro Bruker Avance 200 MHz operando a 4,7 T e equipado com uma sonda tetranuclear (¹H, ¹³C, ¹⁹F e ³¹P, diâmetro 5 mm) de detecção direta. Nestas análises, os espectros foram referenciados pelo singleto gerado por hidrogênios da graxa de silicone usada nas juntas esmerilhadas dos frascos de Schlenk. Este singleto já é bem caracterizado nos sistemas estudados e aparece em 0,29 ppm em C₆D₆ e em 0,07 ppm em CDCl₃.³⁶ Este sinal é usado como referência para evitar a adição de tms às soluções-amostra. Os solventes deuterados utilizados nas análises por RMN foram adquiridos da Aldrich e dos Laboratórios CIL (Cambridge Isotope Laboratories). Eles foram previamente desgaseificados através da técnica de *freeze-pump-thaw*³⁷ e mantidos em atmosfera de N₂ sobre peneira molecular 4A.

2.2.6. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

As medidas de RPE em banda W (95 GHz) para os compostos **Fe₃CrL^{Et}** e **Fe₃VL^{Et}** foram realizadas no estado sólido e na faixa de temperatura de 300 a 10 K em um espectrômetro Bruker Elexsys E-600 no Departamento de Química da Universidade de Florença (Itália) com a colaboração do Prof. Lorenzo Sorace. O controle de temperatura foi realizado com um criostato de fluxo contínuo de hélio líquido (CF935, Oxford Instruments). As simulações espectrais para **Fe₃CrL^{Et}** foram realizadas usando o software Sim desenvolvido por H. Weihe, Universidade de Copenhague,^{38a} já as simulações dos espectros do composto **Fe₃VL^{Et}** foram feitas com o software Easy Spin.^{38b}

2.2.7. Medidas de susceptibilidade magnética

As determinações de susceptibilidade magnética DC e AC foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Florença (Itália) com a colaboração da Prof^a Roberta Sessoli.

Para o composto **Fe₃CrL^{Et}**, as medidas em campo estático (DC) foram conduzidas na faixa de temperatura de 1,8–300 K com um magnetômetro Quantum Design MPMS SQUID. Amostras cristalinas pulverizadas e prensadas em pastilhas foram submetidas a um campo magnético aplicado $H = 1$ kOe (até 25 K) ou 10 kOe ($T \geq 25$ K). Correções diamagnéticas foram estimadas com o uso de constantes de Pascal³⁹ e aplicadas no cálculo dos valores de $\chi_M T$. Isotermas de magnetização (curvas M vs. H) em campos magnéticos externos de até 50 kOe foram registradas nas temperaturas de 1,9, 2,5 e 4,5 K, com a utilização do mesmo equipamento. Medidas de susceptibilidade magnética AC (na presença de campo magnético oscilante) foram realizadas nos mesmos pós microcristalinos na faixa de temperatura de 1,8 a 8,0 K e de frequências de 0,1 a 70 kHz, na ausência ou na presença de um campo magnético estático de baixa magnitude ($H_0 = 0,5$ -2 kOe). Parte destas medidas ($100 \leq \nu \leq 1000$ Hz) foram realizadas no magnetômetro Quantum Design MPMS SQUID já mencionado, enquanto o uso das frequências mais altas demandou o emprego de uma plataforma MAGLAB (Oxford Instruments) equipada com uma sonda específica desenvolvida no Laboratório de Magnetismo Molecular (LaMM) da Universidade de Florença.

A dependência da magnetização dos complexos **Fe₃VL^{Et}** e **A** com a temperatura em campo estático também foi medida na faixa de 1,8 a 300 K usando o magnetômetro Quantum Design MPMS SQUID. Já a caracterização magnética dinâmica destas amostras foi realizada em um magnetômetro PPMS Quantum Design equipado com a opção de medidas AC (ACMS). As medidas AC e DC em temperaturas mais baixas ($T < 1$ K), por sua vez, foram conduzidas usando um magnetômetro desenvolvido no Instituto Néel CNRS (Grenoble, France) usando 3,2 mg do composto **Fe₃VL^{Et}** pulverizado e fixado em um porta-amostras de cobre laminado com graxa Apiezon[®] N a fim de aumentar o contato térmico. O comportamento histerético termomagnético de **Fe₃VL^{Et}** foi caracterizado pela aplicação do campo magnético depois do congelamento da amostra a 0,1 K em

campo zero. Neste experimento, a curva *zero-field-cooled* (ZFC) foi registrada à medida que a amostra foi aquecida de 10 a 50 K e a curva *field-cooled* (FC) foi medida durante o resfriamento da amostra nesta mesma faixa de temperaturas e no mesmo campo aplicado de 10 Oe.

2.3. SOLVENTES

Os solventes tolueno (Vetec), hexano (Vetec), tetraidrofurano (thf, Vetec), 1,2-dimetoxietano (*glyme*, Aldrich), terc-butanol (Aldrich) e metanol (Vetec) foram purificados por métodos padronizados,³⁷ secados exaustivamente e destilados antes do uso. Já o solvente acetato de etila (Vetec), empregado na recristalização do álcool tripédico 1,1,1-tris(hidroximetil)fenilmetano (H_3L^{Ph}), foi apenas seco com sulfato de sódio anidro e filtrado. Para a purificação dos solventes foram utilizados os reagentes sódio metálico (Vetec), CaH_2 (Aldrich), KOH (Vetec), $FeSO_4$ (Vetec), Na_2SO_4 (Vetec), éter dimetílico de tetraetilenoglicol (Aldrich), iodo elementar (Merck) e o indicador benzofenona (Vetec), conforme descrições a seguir.

2.3.1. Purificação do tolueno

Em uma garrafa de vidro contendo 800 mL de tolueno, foram adicionados cerca de 2 g de fios de sódio metálico. Após 72 h, mais 2 g do metal foram acrescentados e o tolueno foi guardado por 2 dias. O solvente foi então transferido para um balão de 500 mL, submetido a refluxo por 3 h com sódio metálico (utilizando benzofenona como indicador) e destilado para uso imediato.

2.3.2. Purificação do hexano

Em uma garrafa contendo 800 mL de hexano foram introduzidos 5 g de $CaCl_2$ anidro para retirar o excesso de água. O solvente permaneceu em repouso por 48 h, sendo em seguida filtrado e seco com cerca de 2 g de fios de sódio metálico (3 dias). Após este período, foram adicionados mais 2 g do metal e o hexano foi guardado por 2 dias, sendo em seguida transferido para um balão de fundo redondo de 1000 mL contendo 2 g de sódio metálico, 10 mL de éter dimetílico

de tetraetilenoglicol e benzofenona. O hexano foi então submetido a refluxo sobre esta mistura e destilado imediatamente antes do uso.

2.3.3. Purificação do tetraidrofurano (thf)

Em uma garrafa contendo 1000 mL de tetraidrofurano foram adicionados 10 g de sulfato ferroso para retirar peróxidos. Após 5 dias, o solvente foi filtrado e transferido para uma garrafa contendo 5 g de KOH, permanecendo em repouso por 3 dias. O thf foi novamente filtrado e transferido para uma garrafa contendo 4 g de fios de sódio metálico, sobre os quais permaneceu por mais 4 dias. O solvente foi então transferido para um balão de 1000 mL de fundo redondo, submetido a um refluxo de 3 h com sódio metálico (utilizando benzofenona como indicador) e destilado para uso imediato.

2.3.4. Purificação do terc-butanol (Bu^tOH)

2.3.4.1. Tratamento do magnésio metálico

Aproximadamente 7 g de limalha de magnésio metálico foram lavados com 6 porções de 50 mL de solução de HNO₃ (5% v/v), 3 porções de 50 mL de água destilada e finalmente com 5 porções de 20 mL de acetona. A seguir o metal foi seco sob vácuo por 5 h.

2.3.4.2. Secagem do terc-butanol

Cerca de 600 mL de *terc*-butanol foram transferidos para um balão de 1000 mL ao qual foram adicionados 10 g de hidreto de cálcio. Após 5 h de refluxo o solvente foi destilado, para ser redistilado em seguida sobre 6,42 g de magnésio tratado. Iodo elementar (2 a 3 cristais) foi adicionado à mistura como ativador da reação entre o metal e o álcool.

2.3.5. Purificação do metanol (MeOH)

Um volume de 700 mL de metanol foi transferido para um balão de Schlenk de 1000 mL contendo 4 g de fios de sódio metálico. O solvente foi submetido a um refluxo de 2 h e destilado a seguir, sendo coletado em um balão de 500 mL. Este solvente passou por um segundo tratamento com 3 g de fios de sódio metálico e foi finalmente redestilado para utilização.

2.3.6. Purificação do 1,2-dimetoxietano (glyme)

Em uma garrafa de vidro contendo 800 mL de glyme, foram adicionados cerca de 3g de fios de sódio metálico. Após 72 h, o solvente foi transferido para um balão de 500 mL, submetido a refluxo por 3 h na presença de 3g de fios de sódio metálico (utilizando benzofenona como indicador) e destilado para uso imediato.

2.3.7. Purificação do acetato de etila

Em uma garrafa de vidro contendo 800 mL de acetato de etila, foram adicionados cerca de 100 g de sulfato de sódio anidro. Após 5 dias em repouso, o solvente foi filtrado para uso imediato.

2.4. REAGENTES

Os reagentes cloreto de vanádio(III) (Aldrich), cloreto de cromo(III) (Aldrich), cloreto de titânio(III) (Aldrich), cloreto de ferro(III) (Aldrich), cloreto de gálio(III) (Aldrich), zinco metálico (Carlo Erba), 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadiona (Hdpm, Aldrich), 1,3-difenil-1,3-propanodiona (Hdbm, Merck e Aldrich), sódio metálico (Vetec), fenilacetaldéido (Aldrich), paraformaldeído (Aldrich) e hidróxido de cálcio (Vetec) foram utilizados sem tratamento prévio.

As diaminas *N,N'*-dietiletilenodiamina (*deeda*, Aldrich) e *N,N,N',N'*-tetrametiletilenodiamina (*tmeda*, Aldrich) foram destiladas na presença de sódio metálico antes do uso.

O álcool tripédico 1,1,1-tris(hidroximetil)propano ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$, onde Et = etila) foi adquirido da Aldrich, recristalizado a partir de uma mistura de thf/tolueno (1:1) a -20°C e estocado sob N_2 antes da utilização (rendimento de recristalização = 92,1%).

2.5. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

2.5.1 Preparação de terc-butóxido de lítio – $\text{Li}(\text{OBu}^t)$

A um balão de Schlenk de 250 mL contendo 100 mL de tolueno e 2,36 g (340 mmol) de lítio metálico, foram adicionados 45 mL (490 mmol) de terc-butanol. O sistema foi aquecido a 80°C por 18 h, rendendo uma solução amarela pálida que foi resfriada a -20°C . No decorrer de algumas horas formaram-se cristais incolores que foram filtrados e secos a vácuo.⁴⁰ **Rendimento médio de preparação:** 22,03 g, 81%. **IR (emulsão em Nujol, cm^{-1}):** 1460(F), 1375(F), 1350(F), 1215(m), 966(F), 754(m), 576(m), 497(m).

2.5.2 Preparação de $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$

Sobre a placa de vidro sinterizado de um filtro com equalizador de pressão foram introduzidos 2,00 g (12,6 mmol) de CrCl_3 e 0,025g (0,38 mmol) de Zn metálico. O sistema foi conectado a um condensador e a um balão de Schlenk de 250 mL contendo 100 mL de thf e em seguida foi aquecido sob refluxo a 90°C por 20 h, produzindo uma solução roxa escura. Esta solução resultante foi resfriada a -20°C e após algumas horas formou-se um produto microcristalino púrpura, que foi filtrado e seco sob vácuo. O filtrado foi reduzido de volume e novamente resfriado a -20°C , gerando um segundo lote de cristais de cor púrpura que também foram filtrados e secos.⁴¹ **Rendimento médio de preparação:** 3,11 g, 65,8%. **IR (emulsão em Nujol, cm^{-1}):** 1462(F), 1378(m), 1340(m), 1040(m), 1012(F), 919(m), 852(F), 682(m), 578(f).

2.5.3 Preparação de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$

Em um balão de Schlenk de 500 mL foram introduzidos 4,30 g (27,3 mmol) de VCl_3 e um largo excesso de thf (200 mL). O sistema foi aquecido sob refluxo a 96°C

°C por 18 h, produzindo uma suspensão vermelha escura contendo um sólido marrom muito fino. A mistura foi filtrada a quente e o filtrado foi resfriado a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após algumas horas formaram-se cristais vermelhos que foram filtrados e secos sob vácuo. O filtrado foi reduzido de volume e novamente resfriado a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, gerando um segundo lote de cristais vermelhos que também foram filtrados e secos.⁴²

Rendimento médio de preparação: 7,43 g, 72,8%. **IR (emulsão em Nujol, cm^{-1}):** 1456(F), 1377(m), 1342(m), 1007(F), 924(m), 837(F), 687(m), 440(m).

2.5.4 Preparação de $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$

Em um balão de Schlenk de 250 mL foram introduzidos 1,65 g (10,7 mmol) de TiCl_3 e um largo excesso de thf (110 mL). O sistema foi aquecido sob refluxo a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 19 h, produzindo uma suspensão azul clara contendo um sólido azul claro muito fino. A mistura foi filtrada a quente e o filtrado foi resfriado a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após algumas horas formaram-se cristais azuis que foram filtrados e secos sob vácuo. O filtrado foi reduzido de volume e novamente resfriado a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, gerando um segundo lote de cristais azuis que também foram filtrados e secos.⁴³ **Rendimento médio de preparação:** 2,49 g, 61,1%. **IR (emulsão em Nujol, cm^{-1}):** 1459(F), 1377(m), 1343(m), 1174(m), 1039(m), 1010(F), 923(m), 851(F), 682(m), 576(m).

2.5.5 Preparação do álcool tripédico 1,1,1-tris(hidroximetil)fenilmetano ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}}$, onde Ph = fenila)

Uma suspensão de fenilacetaldéido (6 mL, 0,046 mol), paraformaldeído (11,20 g, 0,37 mol) e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (17,70 g, 0,23 mol) em 100 mL de thf foi mantida sob refluxo e agitação por 5 dias sob $\text{N}_{2(\text{g})}$. Após este período, o sistema foi deixado retornar à temperatura ambiente e foi em seguida filtrado ao ar. O filtrado bege claro resultante foi concentrado sob vácuo até a obtenção de um óleo residual que foi submetido a duas recristalizações, a primeira em acetato de etila e a segunda em tolueno:thf (3,5:1) sob atmosfera inerte.⁴⁴ Após este tratamento foram isolados cristais brancos com um rendimento médio de preparação de 4,10 g, 48,5%.

CAPÍTULO 3. COMPLEXOS $[M''_2(OMe)_2(\beta\text{-DICETONATO})_4]$ e $[M''(\beta\text{-DICETONATO})_3]$

β -Dicetonatos, $RC(O)CR'C(O)R''$, onde R, R' e R'' não são necessariamente grupos equivalentes, estão entre os pré-ligantes mais conhecidos e comumente estudados na química de coordenação.⁴⁵ O modo quelante de ligação a centros metálicos, formando um anel de 6 membros, e a deslocalização de carga negativa que leva à estabilização por ressonância, são características muito bem estabelecidas desta classe de pré-ligantes.^{45,46} Além disso, a natureza química e o volume dos grupos substituintes R, R' e R'' podem influenciar propriedades relevantes destes compostos, tais como solubilidade e volatilidade.⁴⁵

Estas características fazem deste pré-ligante um bom candidato à síntese modular de complexos poli(hetero)nucleares, inclusive daqueles que possam atuar como SMMs. A unidade $\{M(\beta\text{-dicetonato})_2\}^{n+}$ (M = cátion de metais dos blocos *d* ou *f*), por exemplo, pode atuar como um bloco construtor. Neste caso, ligantes mais lábeis completariam a esfera de coordenação do metal, para serem deslocados em reações posteriores com o intuito de aumentar a nuclearidade do agregado molecular.⁴⁷

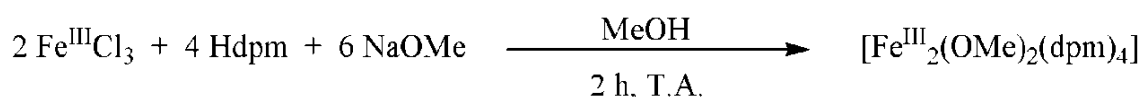
O complexo dimérico de ferro(III) com o ligante 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadionato (dpm^-), de fórmula molecular $[\{Fe(dpm)_2\}_2(\mu\text{-OMe})_2]$ (**Fe₂dpm**), foi sintetizado e caracterizado pela primeira vez através de técnicas espectroscópicas e magnéticas por Chin-Hua na década de 1970.⁴⁸ O objetivo dos autores era investigar o mecanismo de oxidação do íon ferro(II) em meio não-aquoso. Vinte e cinco anos depois, Le Gall e colaboradores⁴⁹ revisitaram os estudos de síntese e caracterização estrutural e magnética de dímeros de ferro(III) contendo diferentes ligantes β -dicetonatos. Tendo em vista que estes complexos de baixa nuclearidade são bons candidatos a blocos construtores, a caracterização completa e o estudo de estabilidade destes compostos tornou-se uma etapa importante antes de se investir nas sínteses de agregados maiores. Os autores constataram que, depois de formados, os complexos de ferro(III) são estáveis no estado sólido, porém sofrem rearranjo em solução para a formação de espécies monoméricas $[Fe(\beta\text{-dicetonato})_3]$.²⁸

Um complexo análogo com o íon gálio(III), $[Ga_2(OMe)_2(dpm)_4]$ (**Ga₂dpm**), foi sintetizado recentemente para servir como bloco construtor de moléculas

heterometálicas do tipo *star-shaped*, $[M''_3M'(L^R)_2(dpm)_6]$.³⁰ Como o Ga^{III} é diamagnético, sua presença nas posições periféricas de complexos Ga_3M' poderia fornecer informações valiosas sobre o comportamento magnético *single-ion* de um centro metálico de interesse (M') colocado na posição central do complexo tetranuclear.

Neste contexto, complexos diméricos inéditos de vanádio(III) e titânio(III) contendo ligantes dpm^- e dbm^- foram sintetizados neste trabalho, para que também pudessem ser empregados como blocos construtores em sínteses modulares para a obtenção de SMMs. Os análogos já descritos na literatura, **Fe₂dpm**, **Fe₂dbm**, **Ga₂dpm** e **Ga₂dbm** (Hdbm = dibenzoilmetano ou 1,3-difenil-1,3-propanodiona), também foram preparados para comparação. Além disso, a caracterização de todos estes compostos foi útil na identificação de espécies presentes em solução nos estudos de estabilidade dos agregados $M''_3M'L^R$ que são descritos no capítulo 4 desta tese.

Uma das metodologias sintéticas bem sucedidas^{48,49} na preparação dos dímeros de ferro(III) com ligantes β-dicetonatos emprega a desprotonação inicial do ligante por uma base forte como NaOMe. Em seguida, o sal sódico do dicetonato é colocado para reagir com uma solução metanólica do cloreto do metal de transição (Equação 3.1).



Equação 3.1

3.1. EXPERIMENTAL

3.1.1. Síntese dos complexos diméricos $[M''_2(OMe)_2(dpm)_4]$

3.1.1.1. Preparação de $[Fe_2(OMe)_2(dpm)_4]$ – **Fe₂dpm**

Para a desprotonação da β-dicetona, 5,4 mL (8,69 mmol) de uma solução metanólica recém preparada de NaOMe (1,6 mol L⁻¹, obtida a partir de sódio metálico), foram introduzidos em um balão de Schlenk contendo 1,2 mL (5,79 mmol) de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadiona (Hdpm, dipivaloilmetano) em 10 mL de metanol

anidro.^{48,49} A solução incolor resultante foi então adicionada a uma solução amarelo-ouro de FeCl_3 (0,47 g, 2,89 mmol) em 20 mL de metanol anidro. A mudança de aparência foi imediata, passando a uma suspensão alaranjada que continha uma quantidade significativa de sólido. O sistema foi deixado em agitação à temperatura ambiente por duas horas e em seguida foi filtrado para o isolamento de um sólido amarelo-ouro (produto **Fe₂dpm**), o qual foi lavado com metanol e seco sob vácuo. Rendimento médio de preparação: 1,18 g, 89,8%.

Em seguida, 0,18 g deste sólido amarelo-ouro foi recristalizado a partir de uma solução em tetraidrofurano com difusão de vapor de metanol (1thf:2MeOH), produzindo cristais alaranjados em forma de placas. Rendimento médio de recristalização: 0,11 g (61,1%).

3.1.1.2. *Preparação de $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dbm})_4]$ – Fe₂dbm*

O procedimento desta síntese é semelhante ao descrito acima para o análogo com dipivaloilmetano (Hdpm).^{48,49} Assim, 5,8 mL (8,87 mmol) de uma solução de NaOMe em metanol ($1,52 \text{ mol L}^{-1}$) foram introduzidos em um balão de Schlenk contendo 1,32 g (5,92 mmol) de 1,3-difenil-1,3-propanodiona (Hdbm) em 10 mL de metanol anidro. A suspensão esbranquiçada resultante foi então adicionada a uma solução amarelo-ouro de FeCl_3 (0,48 g, 2,95 mmol) em 20 mL de metanol anidro. A mudança de aparência foi imediata, passando a uma suspensão laranja-avermelhada. O sistema foi deixado em agitação à temperatura ambiente por duas horas e em seguida foi filtrado para o isolamento de um sólido laranja-avermelhado (produto **Fe₂dbm**), o qual foi lavado com metanol e seco sob vácuo. Rendimento médio de preparação: 1,42 g, 89,9%.

Uma massa de 0,14 g deste sólido laranja foi recristalizada a partir de tetraidrofurano com difusão de metanol (1thf:2MeOH), produzindo cristais vermelhos em forma de placas. Rendimento médio de recristalização: 0,070 g (50%).

3.1.1.3. *Preparação de $[\text{Ga}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ – Ga₂dpm*

O reagente GaCl_3 (0,51 g, 2,90 mmol) foi lentamente adicionado a 35 mL de metanol anidro devido à reação violenta que ocorre nesta metanólise, que foi conduzida à temperatura ambiente e na *glove-box*.³⁰ Após a adição completa, a

solução incolor resultante foi mantida em agitação à temperatura ambiente por 1,5 h. Enquanto isso, 5,8 mL (8,74 mmol) de uma solução metanólica recém preparada de NaOMe (1,51 mol L⁻¹) foi gotejada em um balão de Schlenk contendo 1,2 mL (5,74 mmol) de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadiona (Hdpm) em 10 mL de metanol anidro. Esta solução incolor do pré-ligante desprotonado foi adicionada à solução do reagente de gálio(III), levando a uma suspensão branca que permaneceu por 24 h em agitação à temperatura ambiente. Após este período, o sistema foi filtrado para o isolamento de um sólido branco (produto **Ga₂dpm**), o qual foi lavado com metanol e seco a vácuo. Rendimento médio de preparação: 1,07 g, 78,8%.

Recristalização: Uma massa de 0,0898 g deste sólido branco foi recristalizada a partir de tetraidrofurano com difusão de metanol (1thf:1MeOH), produzindo microcristais incolores. Rendimento médio de recristalização: 0,0453 g (50,4%).

3.1.1.4. *Preparação de [Ga₂(OMe)₂(dbm)₄] – Ga₂dbm*

O procedimento desta síntese foi levemente modificado em relação àquela da literatura⁵⁰ e se assemelha ao descrito acima para o análogo de gálio(III) com dipivaloilmetano (Hdpm). Assim, 5,6 mL (9,52 mmol) de uma solução de NaOMe em metanol (1,71 mol L⁻¹) foram introduzidos em um balão de Schlenk contendo 1,45 g (6,34 mmol) de 1,3-difenil-1,3-propanodiona (Hdbm) em 20 mL de metanol anidro, resultando em uma suspensão amarela clara. Esta suspensão foi então adicionada a uma solução incolor de GaCl₃ (0,55 g, 3,17 mmol) em 31 mL de metanol anidro, levando à obtenção de uma suspensão amarela clara a qual foi mantida em agitação à temperatura ambiente por 20 h. Após este período, o sistema foi filtrado e o sólido castanho claro obtido (produto **Ga₂dbm**) foi lavado com metanol e seco sob vácuo. Rendimento médio de preparação: 1,41 g, 81,5%.

Recristalização: Uma massa de 0,1269 g deste sólido castanho foi recristalizada a partir de thf com difusão de vapor de metanol (1thf:1MeOH), produzindo um material microcristalino amarelo claro. Rendimento médio de recristalização: 0,1034 g (81,5%).

3.1.1.5. *Preparação de $[V_2(OMe)_2(dpm)_4]$ – V_2dpm*

Para a desprotonação da β -dicetona, 6,6 mL de uma solução metanólica recém-preparada de NaOMe $1,6 \text{ mol L}^{-1}$ (10,4 mmol) foram introduzidos em um balão de Schlenk contendo 1,5 mL (6,9 mmol) de Hdpm (dipivaloilmetano) em 10 mL de metanol. A solução incolor resultante foi então adicionada a uma solução verde de $[VCl_3(thf)_3]$ (1,29 g, 3,45 mmol) em 40 mL de metanol. A mudança de aparência para uma suspensão castanha foi imediata. O sistema foi deixado em agitação à temperatura ambiente por 2h e em seguida foi filtrado para o isolamento de um sólido castanho (produto **V_2dpm**), o qual foi lavado com metanol e seco a vácuo. Rendimento médio de preparação: 1,20 g, 77,9%.

Uma massa de 0,12 g deste sólido castanho foi recristalizada a partir de thf com difusão de vapor de metanol (1thf:1,6MeOH), produzindo cristais castanhos avermelhados em forma de placas. Rendimento médio de recristalização: 0,070 g (58%).

3.1.1.6. *Preparação de $[V_2(OMe)_2(dbm)_4]$ – V_2dbm*

Este procedimento é muito semelhante aos descritos acima para os análogos de ferro(III) e gálio(III), porém foi realizado com dois tempos de reação diferentes.

No procedimento conduzido com um tempo de reação de 2h foram empregados 2,0 mL de uma solução metanólica de NaOMe ($1,7 \text{ mol L}^{-1}$, 3,3 mmol), 0,49 g (2,14 mmol) de 1,3-difenil-1,3-propanodiona (Hdbm) e 0,40 g (1,07 mmol) de $[VCl_3(thf)_3]$, num volume total de 30 mL de metanol. O sólido castanho isolado ao final da síntese (produto **$V_2dbm-2h$**) foi lavado com metanol e seco a vácuo. Rendimento médio de preparação: 0,35 g, 62,5%.

Já no procedimento conduzido com o dobro do tempo de reação (4h), foram empregados 2,5 mL de uma solução metanólica de NaOMe ($1,6 \text{ mol L}^{-1}$, 4,0 mmol), 0,62 g (2,71 mmol) de 1,3-difenil-1,3-propanodiona (Hdbm) e 0,50 g (1,35 mmol) de $[VCl_3(thf)_3]$, num volume total de 30 mL de metanol. O sólido castanho isolado ao final da síntese (produto **$V_2dbm-4h$**) foi lavado com metanol e seco a vácuo. Rendimento médio de preparação: 0,60 g, 83,8%.

Recristalização: Uma massa de 0,1258 g do produto **V₂dbm-4h** foi recristalizada a partir de tetraidrofurano com difusão de vapor de metanol (1thf:1MeOH), produzindo cristais vermelhos em forma de placa. Rendimento médio de recristalização: 0,1073 g (85,3%).

3.1.1.7. *Preparação de [Ti₂(OMe)₂(dpm)₄] – Ti₂dpm*

Este procedimento é muito semelhante aos descritos acima para os análogos de vanádio(III), sendo também realizado com dois tempos de reação diferentes. As quantidades empregadas de reagentes e solvente foram as mesmas para os dois experimentos: 4,8 mL (1,8 mol L⁻¹, 8,5 mmol) de NaOMe, 1,2 mL (5,7 mmol) de Hdpm, 1,05 g (2,83 mmol) de [TiCl₃(thf)₃] e 30 mL de metanol.

Após a mistura do reagente de partida de titânio(III) com a β-dicetona e o metóxido, a mistura de reação passou imediatamente de uma solução azul clara para uma suspensão fina azul escura. O sistema foi deixado em agitação à temperatura ambiente por 2h e em seguida foi filtrado para o isolamento de um sólido azul escuro (0,87 g, **Ti₂dpm-2h**), o qual foi lavado com metanol e seco sob vácuo. A partir do resfriamento da solução-mãe foram obtidos cristais azuis escuros (0,11 g, **Ti₂dpm-2h**). Rendimento médio de preparação, considerando somente o produto **Ti₂dpm-2h**: 69,0%.

Já na síntese conduzida por quatro horas, a suspensão formada era mais pesada e, após filtração, foi obtido um sólido azul escuro (1,02 g, produto **Ti₂dpm-4h**), o qual foi lavado com metanol e seco sob vácuo. Diferentemente da síntese com menor tempo, o resfriamento da solução-mãe após a filtração não produziu nenhum outro material sólido. Rendimento médio de preparação: 75,3%.

Recristalização: Uma massa de 0,1131 g do sólido azul escuro (**Ti₂dpm-4h**) foi recristalizada a partir de tetraidrofurano com difusão de metanol (1thf:1,5MeOH), produzindo cristais azuis escuros em forma de placas. Rendimento médio de recristalização: 0,0918 g (81,1%).

3.1.1.8. *Preparação de [Ti₂(OMe)₂(dbm)₄] – Ti₂dbm*

O procedimento desta síntese é semelhante ao descrito acima para o análogo **Ti₂dpm**, porém neste caso foi utilizado somente o tempo de reação de 4h.

Foram empregados 4,0 mL de uma solução metanólica de NaOMe ($1,6 \text{ mol L}^{-1}$, 6,4 mmol), 0,97 g (4,26 mmol) de 1,3-difenil-1,3-propanodiona (Hdbm) e 0,79 g (2,13 mmol) de $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$, num volume total de 50 mL de metanol. O sólido verde isolado ao final da síntese (produto **Ti₂dbm**) foi lavado com metanol e seco a vácuo. Rendimento médio de preparação: 1,00 g, 89,3%.

Uma massa de 0,14 g deste sólido verde foi recristalizada a partir de tetraidrofurano com difusão de vapor de metanol (1thf:1,5MeOH), produzindo cristais verdes escuros em forma de placas. Rendimento médio de recristalização: 0,090 g (64,3%).

3.1.2. Síntese dos complexos monoméricos $[\text{M}''(\text{dpm})_3]$

3.1.2.1. Preparação de $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ – produto **F**

Uma solução metanólica de NaOMe ($1,74 \text{ mol L}^{-1}$, 13,6 mL, 23,7 mmol) foi adicionada a uma solução da β -dicetona Hdpm (5,0 mL, 23,9 mmol), a fim de promover a desprotonação do soluto.⁵¹ Em seguida, a solução incolor resultante recebeu a adição de uma solução metanólica (20 mL) de FeCl_3 (1,28 g, 7,89 mmol), de coloração amarela-ouro. A suspensão vermelha-alaranjada resultante foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 3 h. Após este período o sistema foi filtrado, obtendo-se um pó laranja (4,37 g, produto **F1**), o qual foi seco a vácuo. A partir do resfriamento e da redução de volume da solução mãe obteve-se alguns lotes de cristais alaranjados (produto **F2**) em pequena quantidade.

3.1.2.2. Preparação de $[\text{V}(\text{dpm})_3]$ – produto **VP**

O procedimento foi muito semelhante ao adotado acima para o análogo com ferro(III), utilizando-se neste caso 4,2 mL de uma solução metanólica de NaOMe ($1,50 \text{ mol L}^{-1}$, 6,26 mmol), 1,30 mL da β -dicetona Hdpm (6,26 mmol) e 0,78 g de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ (2,08 mmol) em metanol. Após 3 h de reação à temperatura ambiente, foram isolados 0,18 g de um pó castanho (produto **VP1**). A partir do resfriamento e redução de volume da solução-mãe, formaram-se cristais alaranjados (massa total 0,15 g, produto **VP2**).

3.1.2.3. *Preparação de [V(dbm)₃] – produto VB*

O procedimento foi muito semelhante ao adotado acima para os compostos utilizando Hdpm. Foram empregados 2,6 mL de uma solução metanólica de NaOMe ($1,56 \text{ mol L}^{-1}$, 4,06 mmol), 0,93 g da β -dicetona Hdbm (4,06 mmol) e 0,49 g de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ (1,32 mmol) em um volume total de metanol de 40 mL. Após 3 h de reação à temperatura ambiente, foram isolados 0,68 g de um pó castanho escuro (produto **VB1**). A partir do resfriamento e da redução de volume da solução-mãe, formaram-se somente poucos cristais incolores (0,03 g).

3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à baixa solubilidade dos cloretos anidros de vanádio(III) e titânio(III) em solventes polares como MeOH, os complexos mononucleares $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ foram empregados como reagentes de partida para a obtenção dos dímeros e monômeros desejados. Para isso empregou-se a mesma metodologia sintética já descrita na literatura para os complexos análogos de ferro(III).^{48,49}

3.2.1. Complexos diméricos com 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadionato (dpm^-)

As reações de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ com o pré-ligante desprotonado dpm^- produziram um pó fino castanho (produto **V₂dpm**) e pós finos azuis escuros (produtos **Ti₂dpm-2h** e **Ti₂dpm-4h**), respectivamente, apresentando-se solúveis em uma variedade de solventes orgânicos apolares ou com polaridade baixa. Análises por IV-TF no tempo revelaram que o produto **V₂dpm** sofre uma decomposição lenta quando exposto ao ar; já o produto **Ti₂dpm** é muito mais sensível, sofrendo uma decomposição extremamente rápida quando exposto.

No caso do complexo **Ga₂dpm**, embora sua síntese já tenha sido descrita na literatura³⁰, sua caracterização estrutural completa ainda não foi publicada. Assim, fez-se necessário o estudo deste complexo para facilitar a caracterização dos diferentes dímeros e dos produtos de decomposição nos estudos em solução dos complexos tetranucleares descritos no Capítulo 4. O composto **Ga₂dpm** é estável ao ar no estado sólido, porém foi conservado e analisado em atmosfera inerte para permitir uma comparação mais precisa com os resultados do Capítulo 4.

Alíquotas de **V₂dpm**, **Ti₂dpm-4h** e **Ga₂dpm** foram recristalizadas em atmosfera inerte a partir de thf com difusão de vapor de metanol, produzindo cristais castanho-avermelhados, azuis escuros e incolores em forma de placas, respectivamente. Os resultados da análise elementar destes cristais foram compatíveis com a formulação dos complexos de interesse [V₂(OMe)₂(dpm)₄], [Ti₂(OMe)₂(dpm)₄] e [Ga₂(OMe)₂(dpm)₄] (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Resultados da análise elementar para **Fe₂dpm**, **Ga₂dpm**, **V₂dpm**, **Ti₂dpm-4h**

Teores (% m/m)	C	H
Calculados para [Fe ₂ (OMe) ₂ (dpm) ₄]	60,93	9,11
Obtidos para Fe ₂ dpm	60,29	9,32
Calculados para [Ga ₂ (OMe) ₂ (dpm) ₄]	59,12	8,84
Obtidos para Ga ₂ dpm	58,64	8,92
Calculados para [V ₂ (OMe) ₂ (dpm) ₄]	61,59	9,21
Obtidos para V ₂ dpm	61,23	10,09
Calculados para [Ti ₂ (OMe) ₂ (dpm) ₄]	60,02	9,28
Obtidos para Ti ₂ dpm-4h	61,15	10,45

A Figura 3.1 apresenta uma comparação entre os espectros de absorção no infravermelho registrados para os produtos **Fe₂dpm**, **Ga₂dpm**, **V₂dpm** e **Ti₂dpm-4h**; a Tabela 3.2 apresenta uma atribuição tentativa para as principais bandas.

Como se pode observar na Figura 3.1, os espectros dos quatro compostos são bastante similares, apresentando somente diferenças significativas nas bandas de absorção da região abaixo de 600 cm⁻¹, a qual é característica do estiramento M-L. A presença de bandas com números de onda próximos a 538 cm⁻¹ (ν(M–O)_{metóxido}) e 1058 cm⁻¹ (ν(C–O)_{metóxido}) nos espectros é uma forte evidência de que estes produtos sejam os complexos binucleares de interesse, [Mⁿ₂(OMe)₂(dpm)₄].

Além das bandas características já mencionadas, relativas aos estiramentos M–O e C–O, estes espectros também apresentam bandas de absorção do ligante β-dicetonato (dpm⁻) na região entre 1100 e 1600 cm⁻¹ e de ν_{as}(M–O)_{dicetonato} abaixo de 500 cm⁻¹. Segundo a literatura,^{52a,52b} a banda relativa à vibração ν_{as}(M–O)_{dicetonato} em compostos do tipo [M(acac)₂X₂], onde X = halogênio, desdobra-se em duas quando os ligantes β-dicetonatos estão *cis*-orientados; já nos compostos nos quais

os quelantes se encontram em orientação relativa *trans* é observada somente uma banda na região de 450 cm^{-1} . Segundo os autores, a existência de somente uma banda nos compostos *trans*-orientados deve-se à presença de um centro de simetria na molécula. Assim, a duplicidade das bandas atribuídas a $\nu(\text{M}-\text{O})_{\text{dicetonato}}$ em torno de 500 e 480 cm^{-1} (Tabela 3.2) nos espectros de todos os produtos – **Fe₂dpm**, **Ga₂dpm**, **V₂dpm** e **Ti₂dpm-4h** – é compatível com a orientação relativa *cis* dos quelantes dpm⁻ nestas moléculas.

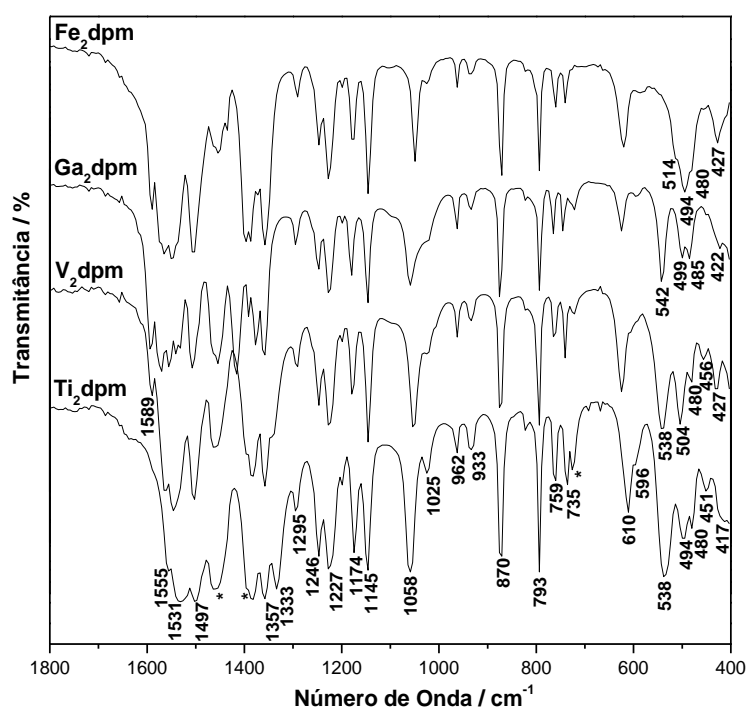


Figura 3.1. Comparação entre os espectros de IV-TF na região de 1800 e 400 cm^{-1} registrados para **Ga₂dpm**, **V₂dpm** e **Ti₂dpm-4h**, em emulsões com Nujol, e para **Fe₂dpm** pulverizado em KBr. Bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 1460 ($\delta(\text{C}-\text{H}, \text{CH}_2)$), 1377 ($\delta(\text{C}-\text{H}, \text{CH}_3)$) e 721 ($\rho(\text{C}-\text{H}, \text{CH}_2)$).

Tabela 3.2. Absorções características de **Fe₂dpm**, **Ga₂dpm**, **V₂dpm** e **Ti₂dpm-4h**. Valores expressos em cm^{-1}

Atribuição tentativa ^{35,48,52}	Fe ₂ dpm	Ga ₂ dpm	V ₂ dpm	Ti ₂ dpm-4h
$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{C})$	1598, 1574,	1594, 1570,	1589, 1565,	1555, 1545
$\nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$	1502	1502	1502	1502
$\delta(\text{CH}_3)$	1396, 1357	1396, 1357	1396, 1357	1396, 1357
$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$	1290	1290	1290	1290

Tabela 3.2-continuação: Absorções características de **Fe₂dpm**, **Ga₂dpm**, **V₂dpm** e **Ti₂dpm-4h**. Valores expressos em cm⁻¹

$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	1179, 1145	1179, 1145	1179, 1145	1179, 1145
$\nu(\text{C}-\text{O do OMe})$	1049	1058	1054	1058
$\nu(\text{O}-\text{M}-\text{O})$	870	870	870	870
$\pi(\text{CH})$	793	793	793	793
Deformação do anel + $\nu(\text{M}-\text{O})$	615	624	624	610
$\nu(\text{M}-\text{O})_{\text{metóxido}} + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	514	542	542	538
$\nu(\text{M}-\text{O})_{\text{dicetonato}}$	494, 480	499, 485	504, 480	494, 480
Deformação do anel quelato (β -dicetonato)	427	422	432	417

Na primeira reação realizada entre $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ e o pré-ligante dpm^- por um período de duas horas, observou-se que, a partir do resfriamento da solução-mãe, foi possível obter uma alíquota de cristais azuis escuros (produto **Tidpm-2h**), os quais não se mostraram tão sensíveis ao ar quanto **Ti₂dpm-2h**. Além disso, estes cristais apresentaram-se solúveis em solventes orgânicos com polaridade elevada como metanol, além de nos solventes de polaridade menor e apolares.

A Figura 3.2 apresenta as análises por IV-TF realizadas para estes dois produtos contendo titânio(III), **Tidpm-2h** e **Ti₂dpm-2h**. Observa-se que os espectros dos dois compostos são bastante similares. A presença das bandas em 538 cm⁻¹ ($\nu(\text{M}-\text{O})_{\text{metóxido}}$) e 1058 cm⁻¹ ($\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{metóxido}}$) no espectro de **Ti₂dpm-2h** é uma forte evidência de que este produto seja o complexo binuclear de interesse, $[\text{Ti}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$. Adicionalmente, uma vez que estas bandas não estão presentes no espectro de **Tidpm-2h**, é possível que os cristais obtidos a partir da solução-mãe contenham a espécie mononuclear $[\text{Ti}(\text{dpm})_3]$.

O possível isolamento de $[\text{Ti}(\text{dpm})_3]$ a partir da solução-mãe, juntamente com um rendimento de reação significativamente mais baixo (69,0 %) do que o obtido para o análogo de ferro, **Fe₂dpm** (89,8%), indicaram que a formação da espécie dimérica $[\text{Ti}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ tivesse sido prejudicada pelo tempo de reação baixo (2h). Assim, foi conduzida uma segunda reação entre $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ e dpm^- utilizando o mesmo procedimento, porém com o dobro de tempo reacional (4h). O

rendimento para esta reação foi mais elevado, 81,0%, o que reforçou a hipótese de que realmente há necessidade de um período maior de tempo para a formação da espécie dimérica com o íon Ti^{III} . Nenhum produto adicional foi obtido a partir da solução-mãe nesta reação.

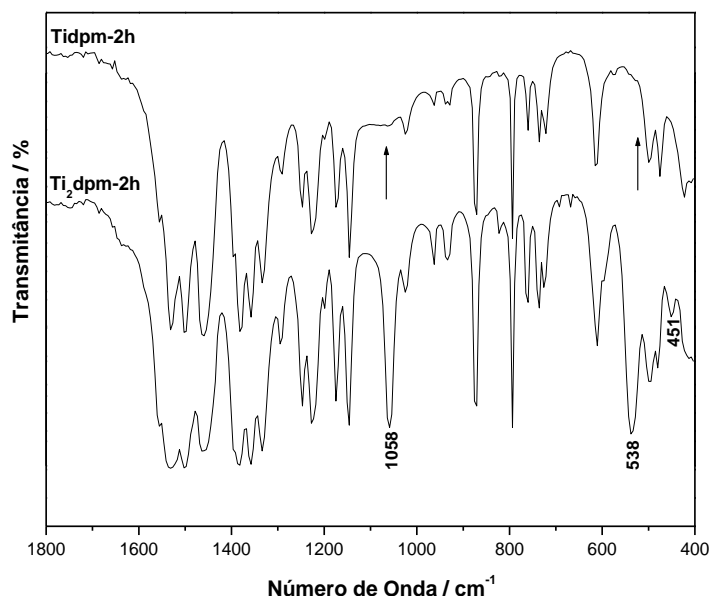


Figura 3.2. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados em emulsões com Nujol para os produtos **Ti₂dpm-2h** e **Tidpm-2h** na região de 1800 a 400 cm^{-1} .

Os produtos **V₂dpm**, **Ti₂dpm-4h** e **Ga₂dpm** tiveram as suas estruturas moleculares resolvidas após análise por difratometria de raios X de monocristal (Figura 3.3). Os principais dados cristalográficos são apresentados na Tabela 3.3, enquanto os ângulos e os comprimentos de ligação selecionados estão listados na Tabela 3.4. Embora a síntese do produto com gálio(III) já estivesse descrita na literatura, a estrutura molecular deste composto ainda não foi publicada. As estruturas de **V₂dpm** e de **Ti₂dpm-4h** também são inéditas. Todas as análises estruturais inéditas por DRX de monocristal relatadas neste capítulo foram realizadas no DQUI/UFPR com a participação do pós-doutorando André Luis Rüdiger (UFPR) e do Dr. David L. Hughes (University of East Anglia, Norwich, UK).

As estruturas dos três complexos, **V₂dpm**, **Ti₂dpm-4h** e **Ga₂dpm**, consistem em moléculas diméricas centrossimétricas, $[M^{III}(dpm)_2]_2(\mu-OMe)_2$, similares à estrutura já publicada para **Fe₂dpm**, $[Fe_2(OMe)_2(dpm)_4]$.⁴⁹ Os dois centros metálicos M^{III} , nestas moléculas, encontram-se em um ambiente hexacoordenado com uma geometria aproximadamente octaédrica e unidos através de duas pontes

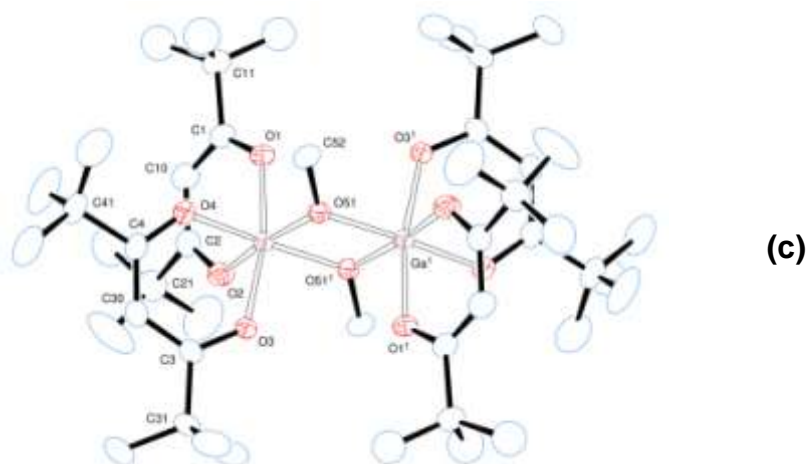
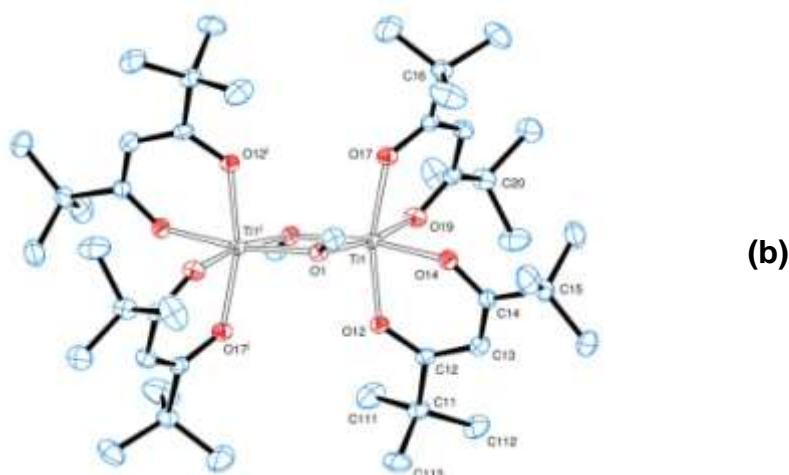
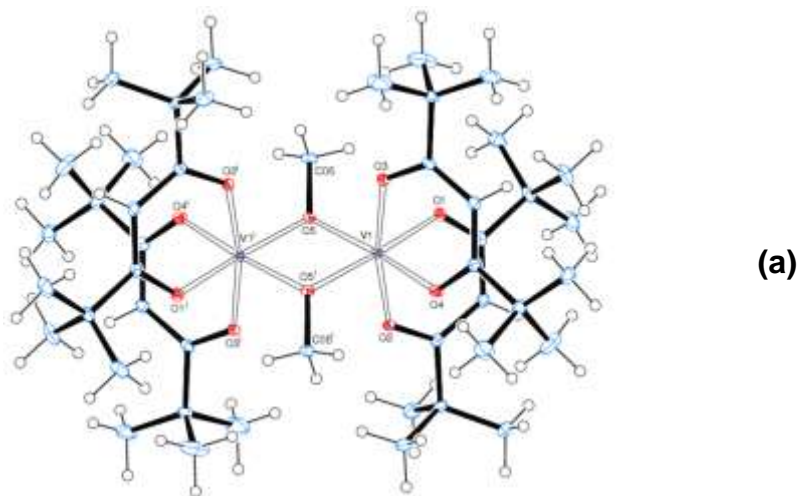


Figura 3.3. Representação ORTEP da estrutura dos complexos (a) V_2dpm ; (b) $Ti_2dpm-4h$ e (c) Ga_2dpm , com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 30% da densidade de probabilidade eletrônica em V_2dpm , 25% em Ti_2dpm e 30% em Ga_2dpm .

Tabela 3.3. Informações sobre a coleta e o refinamento de dados das estruturas de **Ga₂dpm**, **V₂dpm** e **Ti₂dpm-4h**

	V₂dpm	Ti₂dpm-4h	Ga₂dpm
Fórmula unitária	C ₄₆ H ₈₂ V ₂ O ₁₀	C ₄₆ H ₈₂ Ti ₂ O ₁₀	C ₄₆ H ₈₂ Ga ₂ O ₁₀
Massa molar (g mol ⁻¹)	896,99	890,91	934,56
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	303(2)
Comprimento de onda, Mo K _α (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Parâmetros reticulares	<i>a</i> = 10,8289(5) Å <i>b</i> = 14,0296(6) Å <i>c</i> = 17,6229(7) Å <i>α</i> = 85,272(2)° <i>β</i> = 88,683(2)° <i>γ</i> = 72,662(2)°	<i>a</i> = 10,8355(7) Å <i>b</i> = 14,1525(9) Å <i>c</i> = 17,7437(11) Å <i>α</i> = 85,316(3)° <i>β</i> = 88,977(3)° <i>γ</i> = 172,074(3)°	<i>a</i> = 15,509(4) Å <i>b</i> = 10,911(3) Å <i>c</i> = 16,676(4) Å <i>α</i> = 90 ° <i>β</i> = 111,873(7)° <i>γ</i> = 120 °
Volume da cela unitária (Å ³)	2547,01(19)	2580,2(3)	2618,8(12)
Z	2	2	2
Densidade calculada (Mg/m ³)	1,170	1,147	1,185
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,417	0,359	1,077
F(000)	968	964	1000
Faixa de coleta de dados, <i>θ</i> (°)	2,876 a 27,999	2,837 a 27,499	3,06 a 27,50
Faixa de coleta de dados, <i>hkl</i>	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflexões coletadas / únicas	125904/12310 [R(int) = 0,071]	94985/11819 [R(int) = 0,079]	105995/6016 [R(int) = 0,034]

Tabela 3.3-continuação: Informações sobre a coleta e o refinamento de dados das estruturas de **Ga₂dpm**, **V₂dpm** e **Ti₂dpm-4h**

Correção de absorção		Semi-empírica	
Máx. e mín. de transmissão	0,7421 e 0,7139	0,746 e 0,577	0,7457 e 0,6292
Método de refinamento	Mínimos-quadrados / Matriz completa em F ²		
Dados / restrições / parâmetros	12310 / 0 / 536	11819 / 0 / 536	6016 / 1 / 301
Goodness-of-fit (F ²)	1,038	1,051	1,064
Índice R [*] final [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,039, wR ₂ = 0,087	R ₁ = 0,062, wR ₂ = 0,144	R ₁ = 0,042, wR ₂ = 0,107
Índice R [*] (todos os dados)	R ₁ = 0,064, wR ₂ = 0,094	R ₁ = 0,089, wR ₂ = 0,153	R ₁ = 0,053, wR ₂ = 0,115
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,58 e -0,32	0,72 e -0,48	0,74 e -0,41

*Calculado de acordo com a definição do programa SHELXS-2013;³² Coleta de dados e resolução da estrutura - Pacote WinGX;³⁴ Refinamento - SHELXL – 2013;^{32b,33} Diagramas-ORTEP-3 para Windows.³⁴

Tabela 3.4. Parâmetros geométricos selecionados para **Ga₂dpm**, **V₂dpm** e **Ti₂dpm-4h**

<i>Distâncias selecionadas envolvendo os átomos metálicos</i>					
V₂dpm		Ti₂dpm-4h		Ga₂dpm	
V1—O5 ⁱ	1,9587(11)	Ti1—O12	2,000(2)	Ga—O51	1,9360(16)
V1—O1	1,9746(11)	Ti1—O17	2,003(2)	Ga—O51 ⁱ	1,9436(15)
V1—O4	1,9847(11)	Ti1—O1	2,0100(19)	Ga—O2	1,9618(18)
V1—O3	1,9938(10)	Ti1—O1 ⁱ	2,011(2)	Ga—O4	1,9686(17)
V1—O2	1,9970(10)	Ti1—O19	2,031(2)	Ga—O3	1,9749(15)
V1—O5	2,0153(11)	Ti1—O14	2,033(2)	Ga—O1	1,9864(16)
V1...V1 ⁱ	3,0841(5)	Ti1...Ti1 ⁱ	3,1143(10)	Ga...Ga ⁱ	3,024 [*]
<i>Ângulos de ligação selecionados em torno do átomo metálico</i>					
V₂dpm		Ti₂dpm-4h		Ga₂dpm	
O5 ⁱ —V1—O1	170,45(5)	O12—Ti1—O17	164,30(8)	O51—Ga—O51 ⁱ	77,56(7)
O5 ⁱ —V1—O4	94,60(4)	O12—Ti1—O1	100,60(8)	O51—Ga—O2	170,31(7)
O1—V1—O4	94,00(5)	O17—Ti1—O1	91,14(8)	O51 ⁱ —Ga—O2	92,96(7)
O5 ⁱ —V1—O3	99,36(4)	O12—Ti1—O1 ⁱ	90,27(8)	O51—Ga—O4	94,25(8)
O1—V1—O3	85,18(4)	O17—Ti1—O1 ⁱ	102,36(8)	O51 ⁱ —Ga—O4	171,54(8)
O4—V1—O3	87,34(4)	O1—Ti1—O1 ⁱ	78,48(8)	O2—Ga—O4	95,29(8)
O5 ⁱ —V1—O2	90,45(4)	O12—Ti1—O19	86,65(8)	O51—Ga—O3	97,05(7)
O1—V1—O2	85,91(4)	O17—Ti1—O19	83,05(8)	O51 ⁱ —Ga—O3	91,45(6)
O4—V1—O2	86,64(4)	O1—Ti1—O19	170,15(8)	O2—Ga—O3	85,07(7)
O3—V1—O2	168,88(4)	O1 ⁱ —Ti1—O19	94,94(8)	O4—Ga—O3	87,40(7)
O5 ⁱ —V1—O5	78,21(5)	O12—Ti1—O14	82,73(8)	O51—Ga—O1	91,59(7)
O1—V1—O5	93,32(4)	O17—Ti1—O14	85,87(8)	O51 ⁱ —Ga—O1	98,13(7)
O4—V1—O5	172,54(4)	O1—Ti1—O14	95,21(8)	O2—Ga—O1	87,73(7)
O3—V1—O5	91,83(4)	O1 ⁱ —Ti1—O14	169,61(8)	O4—Ga—O1	84,08(7)
O2—V1—O5	95,33(4)	O19—Ti1—O14	92,31(8)	O3—Ga—O1	168,30(7)
V1 ⁱ —O5—V1	101,80(5)	Ti1—O1—Ti1 ⁱ	101,52(8)	Ga—O51—Ga ⁱ	102,44(7)

Obtido pelo programa Mercury.⁵³

A Tabela 3.5 apresenta uma comparação entre as distâncias M^{III}...M^{III} nos dímeros [M^{III}₂(OR)₂(dbm)₄] (onde M^{III} = Ti^{III}, V^{III}, Cr^{III}, Fe^{III} e Ga^{III}), considerando o raio iônico efetivo⁵⁴ destes íons quando em ambiente de hexacoordenação (e spin alto para o caso de Fe^{III}). De acordo com o esperado, o complexo com o íon de maior raio iônico (Ti^{III}) apresenta a maior distância entre os dois centros metálicos; já os

compostos de cátions com menores raios, Cr^{III} e Ga^{III} , são os que apresentam a menor distância interiônica nos produtos sólidos.

Tabela 3.5. Comparação entre as distâncias $\text{M}^{\text{III}}\cdots\text{M}^{\text{III}}$, $\text{M}-\text{O}_{(\text{metóxido})}$ e $\text{M}-\text{O}_{(\beta\text{-dicetonato})}$ nos dímeros $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{OR})_2(\text{dpm})_4]$

	Ti₂dpm	V₂dpm	[Cr₂(OEt)₂dpm₄]⁵⁵	Fe₂dpm⁴⁹	Ga₂dpm
M^{III}...M^{III}	3,1143(10)	3,0841(5)	3,053	3,087(1)	3,024
M-O_m^(a)	2,010(2)	1,9870(11)	1,944(5)	1,974(5)	1,9398(15)
M-O_d^(b)	2,016(2)	1,9875(10)	1,952(6)	2,008(5)	1,9729(16)
Raio iônico (Å)^(c)	0,67	0,64	0,615	0,645 ^(d)	0,62

(a) O_m = oxigênio do ligante metóxido ou etóxido; (b) O_d = oxigênio do ligante dicetonato; (c) raio iônico efetivo para espécies hexacoordenadas;⁵⁴ (d) em ambiente de spin alto.

A Tabela 3.5 também apresenta os valores médios das ligações $\text{M}-\text{O}_{(\text{metóxido})}$ e $\text{M}-\text{O}_{(\beta\text{-dicetonato})}$ nos diversos dímeros $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{OR})_2(\text{dbm})_4]$. O que se observa novamente são ligações mais longas nos complexos dos íons com maiores raios. Além disso, ligantes duros como alcóxidos e β -dicetonatos terão maior afinidade por ácidos mais duros, os quais apresentam raios iônicos menores.

Observa-se pelos valores de raios iônicos dos metais da Tabela 3.5 que estes não seguem uma diminuição linear dos raios como determinada pelo aumento da carga nuclear efetiva na sequência do Ti ao Ga (metais do quarto período da tabela periódica). Este fato deve-se às diferentes configurações eletrônicas dos íons de metais de transição, em função das quais o mesmo íon pode apresentar raios diferentes caso se encontre em um ambiente de spin baixo ou spin alto. Elétrons nos orbitais e_g do centro metálico em complexos octaédricos orientam-se melhor na direção dos ligantes quando comparados com os elétrons em orbitais t_{2g} . Assim, quando os orbitais e_g encontram-se ocupados, a aproximação dos ligantes sobre os eixos de ligação faz com que estes encontrem uma densidade eletrônica mais alta proveniente do metal do que encontrariam caso somente os orbitais t_{2g} estivessem preenchidos, como ocorre no caso do íon Cr^{III} . Dessa forma a repulsão intereletrônica metal-ligante torna-se mais alta e, para os íons Fe^{III} (spin alto) e Ga^{III} (configuração d^{10}), os quais apresentam elétrons nos orbitais e_g , os raios iônicos são maiores que os esperados.⁵⁶

Soluções dos complexos **Ga₂dpm**, **V₂dpm** e **Ti₂dpm-4h** em benzeno deuterado foram acompanhadas no tempo por espectroscopia de RMN de ^1H

(200 MHz) a 298 K. Apesar do paramagnetismo das espécies químicas envolvidas, as análises por RMN de ^1H são muito úteis para a identificação dos sítios de coordenação ocupados pelos diferentes íons metálicos em complexos de várias nuclearidades. Nestes compostos, os hidrogênios das *terc*-butilas do β -dicetonato podem servir como sondas para a estimativa da densidade eletrônica (relativa a elétron desemparelhado) deslocalizada sobre os ligantes. De acordo com a literatura,⁵⁷⁻⁵⁹ o deslocamento químico destes hidrogênios pode variar significativamente de acordo com a natureza do íon paramagnético ao qual o ligante se coordena. Por exemplo, a 295 K e em soluções de CDCl_3 , o deslocamento químico destes hidrogênios é igual a 12,9 ppm no complexo mononuclear $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ e igual a 2,5 ppm no $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$, enquanto no pré-ligante Hdpm ele é igual a 1,06 ppm. Já para a espécie binuclear de ferro(III), $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_3]$, o sinal destes hidrogênios é observado em regiões de frequência mais baixa, em 8,8 ppm.²⁸ Neste último caso, a diminuição da frequência de ressonância em relação ao medido para o complexo mononuclear $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ deve-se à interação de troca antiferromagnética entre os centros de ferro(III) no dímero, que reduz a densidade de spin deslocalizada sobre os hidrogênios do ligante dpm^- . Sendo assim, a técnica de RMN pode indicar o ambiente químico no qual os ligantes β -dicetonatos encontram-se coordenados, além de permitir estudos de estabilidade em solução.

Os espectros registrados para uma solução do complexo **Ga₂dpm** em benzeno- d_6 , mantida em um tubo normal de RMN durante dois dias, são apresentados na Figura 3.4. No espectro registrado para a solução recém-preparada (Figura 3.4 – **(1)**, $t = 0$ h) são observados três singletos com uma relação de integração de 72:6:4. O singlete mais intenso, em 1,26 ppm (integral 72), é relativo ao deslocamento químico dos hidrogênios dos grupos *terc*-butilas do ligante β -dicetonato. Já o singlete em 3,84 ppm (integral 6) é gerado pelos hidrogênios do ligante metóxido em ponte, enquanto o sinal de ressonância dos hidrogênios metínicos do ligante dicetonato é detectado em 5,84 ppm (integral 4). Neste espectro ainda são observados um singlete em 0,29 ppm, atribuído aos hidrogênios da graxa de silicone utilizada na síntese, o qual serviu como referência no espectro, e um singlete em 7,15 ppm (omitido da figura), relativo aos hidrogênios residuais do solvente deuterado (C_6D_6).

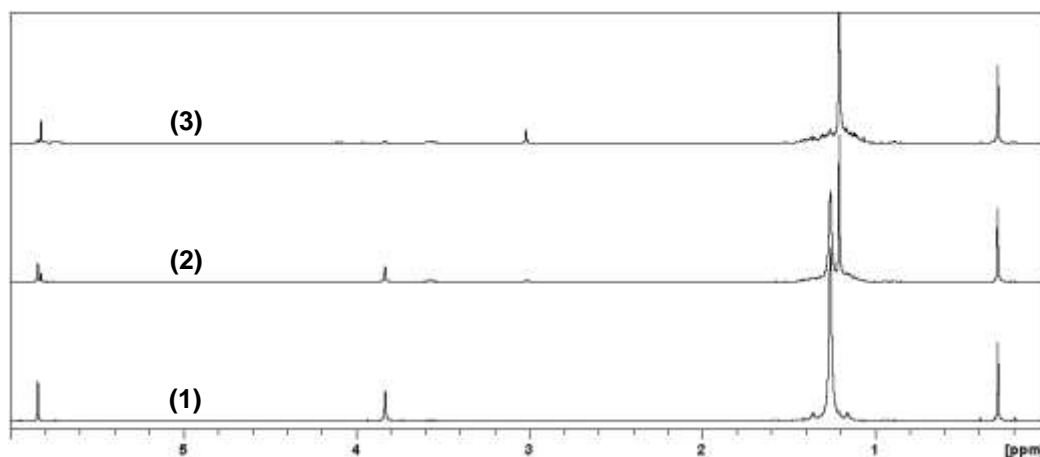


Figura 3.4. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz, -0,25 a 6,0 ppm) registrados para uma solução de **Ga₂dpm** em benzeno- d_6 à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: **(1)** recém-preparada; **(2)** após 24 h e **(3)** após 48 h.

Após 24h (Figura 3.4 – **(2)**), o espectro registrado apresenta estes mesmos picos, porém com menor intensidade, e começam a aparecer novos sinais relativos à decomposição da amostra inicial. Já depois de 48 h (Figura 3.4 – **(3)**), os sinais iniciais em 1,26, 3,84 e 5,84 ppm desapareceram por completo e um novo conjunto de picos de ressonância foi registrado. Os sinais em 1,20 ppm (integral 54) e 5,82 (integral 3) sugerem a formação da espécie tris-quelato $[\text{Ga}(\text{dpm})_3]$. Já o sinal em 3,01 ppm, relativo aos hidrogênios do metóxido livre,⁶⁰ confirmam a decomposição da espécie binuclear.

Já os estudos de estabilidade em solução dos compostos **V₂dpm** em benzeno- d_6 foram conduzidos à temperatura ambiente, com soluções mantidas por vários dias em um tubo de RMN próprio para medidas em atmosfera inerte. A Figura 3.5 apresenta os espectros registrados no tempo para uma amostra de **V₂dpm** entre -28 e 47 ppm; já a Figura 3.6 apresenta os mesmos espectros ampliados na região de 0 a 8,0 ppm.

O espectro registrado para a amostra recém-preparada ($t = 0$, Figura 3.5 – **(1)** e Figura 3.6 – **(1)**) apresenta três sinais principais que se apresentam alargados devido ao paramagnetismo da amostra, que dificulta a integração dos picos. Porém, pode-se fazer uma atribuição tentativa comparando estes resultados com aqueles já publicados para complexos tris-quelatos com diversos ligantes β -dicetonatos e íons metálicos (Tabela 3.6).⁵⁷⁻⁵⁹ O sinal mais intenso em 2,6 ppm pode ser atribuído aos hidrogênios dos grupos *terc*-butilas do ligante dpm^- , que ressonam em uma frequência muito próxima daquela relatada para o substituinte $\text{R} = \text{Bu}^t$ nos

complexos $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$ (2,5 ppm) e $[\text{V}(\text{dhd})_3]$ (de +2,10 a +2,85 ppm) e também se aproxima do registrado para as metilas no substituinte $\text{R} = \text{Pr}^i$ em $\text{V}(\text{Me}, \text{H}, \underline{\text{Pr}}^i)$ (+1,15 a +2,50 ppm), como pode ser observado nos dados da Tabela 3.6.

O sinal em 36,6 ppm é relativo ao hidrogênio metínico do β -dicetonato; esta atribuição está em boa concordância com os sinais registrados para os monômeros de vanádio(III) e cromo(III) descritos na literatura com diferentes ligantes (Tabela 3.6). Já o sinal em -22,8 ppm é gerado pelos hidrogênios metílicos dos metóxidos em ponte. Os sinais pouco intensos em 1,42 e 3,57 ppm, por sua vez, devem-se a uma contaminação do solvente por thf, que foi o solvente utilizado na recristalização.

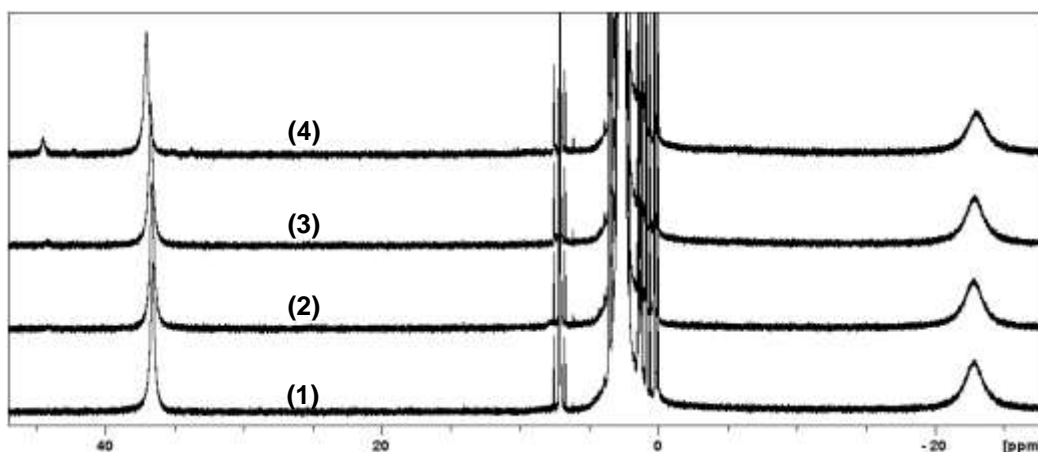


Figura 3.5. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de -28 a 47 ppm para uma solução de V_2dpm em C_6D_6 acompanhada no tempo, à temperatura ambiente: (1) recém-preparada; (2) após 2 dias; (3) após 4 dias e (4) após 19 dias.

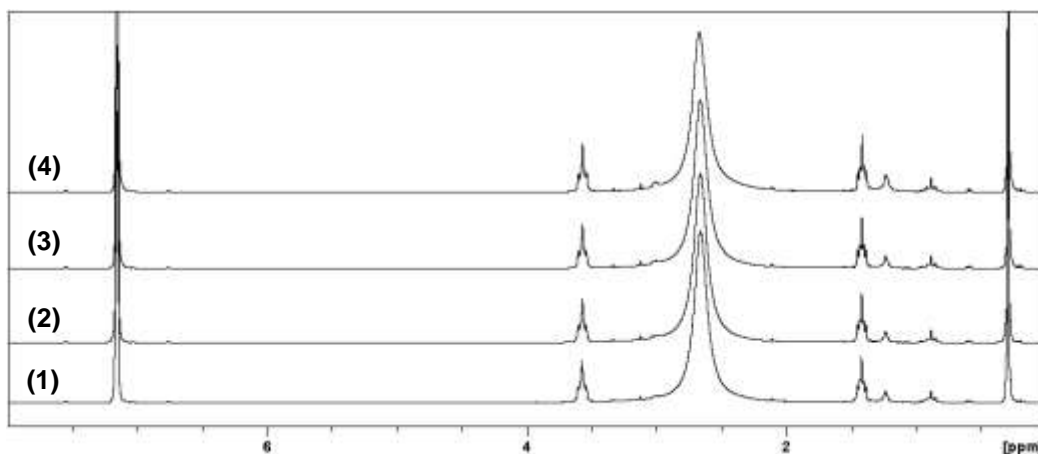


Figura 3.6. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de 0 a 8 ppm para uma solução de V_2dpm em benzeno- d_6 à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: (1) recém-preparada; (2) após 2 dias; (3) após 4 dias e (4) após 19 dias.

Tabela 3.6. Deslocamentos químicos descritos na literatura para diferentes espécies $[M''(\beta\text{-dicetonato})_3]$ ⁵⁷⁻⁵⁹

Complexo	Abreviação ^(a)	Deslocamento químico ^(b) / ppm		
		R_α	$\beta\text{-H}$	R_β
[V(acac) ₃]	V(Me,H,Me) ^(c)	+45,73	+40,06	+45,73
	V(Me,H,Pr ⁱ) ^(d)	+44,1 / +42,3	+37,5 / +35,9	Me: +2,14 / +1,15 / +2,50 CH: +27,4 / +22,5 / +21,8
[V(dhd) ₃]	V(Me,H,Bu ^t) ^(d)	+43,3 / +41,4	+38,5 / +36,4	+2,85 / +2,45 / +2,10
[Ti(acac) ₃]	Ti(Me,H,Me) ^(c)	+58,33	–	+58,33
[Cr(acac) ₃]	Cr(Me,H,Me) ^(e)	+41	+29	+41
[Cr(dpm) ₃]	Cr(Bu ^t ,H,Bu ^t) ^(e)	+2,5	+36	+2,5
[Mn(acac) ₃]	Mn(Me,H,Me) ^(e)	+25,6	+18,4	+25,6
[Fe(acac) ₃]	Fe(Me,H,Me) ^(e)	+22	-29	+27,40
[Fe(dpm) ₃]	Fe(Bu ^t ,H,Bu ^t) ^(e)	+12,9	-28	+12,9

(a) Abreviação do β -dicetonato em termos dos seus substituintes R, R' e R'': $M(R_\alpha, H, R_\beta)$; (b) deslocamentos químicos diferentes para o mesmo substituinte em um complexo se devem à presença de isômeros em solução; (c) em $CDCl_3$ a 29 °C, ref. 58; (d) em $CDCl_3$ a 29 °C, ref. 59; (e) em $CDCl_3$ a 22 °C, ref. 57.

Após 19 dias (Figura 3.5 – (4) e Figura 3.6 – (4)), o espectro registrado para a solução (ainda castanha avermelhada) do complexo apresenta os mesmo sinais, praticamente intactos, que indicam a permanência da espécie dimérica em solução. Porém, já é possível observar um leve deslocamento dos sinais em 2,6 e 36,6 ppm para uma região de frequência mais alta, bem como o aparecimento de um sinal em +44,5 ppm, que pode ser atribuído tentativamente aos hidrogênios metínicos na espécie $[V(dpm)_3]$. O aparecimento de um sinal pouco intenso em 3,01 ppm neste mesmo espectro, na região relativa às metilas do metóxido livre,⁶⁰ suporta o início da ruptura da complexo dimérico, com um possível rearranjo estrutural para a espécie monomérica.

O comportamento em solução do **Ti₂dpm** é muito similar ao do **V₂dpm** (Figura 3.7 e Figura 3.8). No espectro inicial registrado para a amostra recém-preparada (t = 0, Figura 3.7 – (1) e Figura 3.8 – (1)), observa-se a presença de três sinais principais os quais podem ser atribuídos tentativamente aos hidrogênios do metóxido em ponte em -7,16 ppm, aos hidrogênios dos grupos *terc*-butilas do ligante β -dicetonato na região de 2,34 ppm e aos hidrogênios metínicos do ligante dpm⁻ em 17,50 ppm. Os sinais pouco intensos em 1,42 e 3,57 ppm devem-se a uma contaminação do solvente por thf. A integração dos sinais foi dificultada pelo

paramagnetismo da amostra, o qual leva ao alargamento dos sinais por diminuir o tempo de relaxação dos núcleos na amostra.

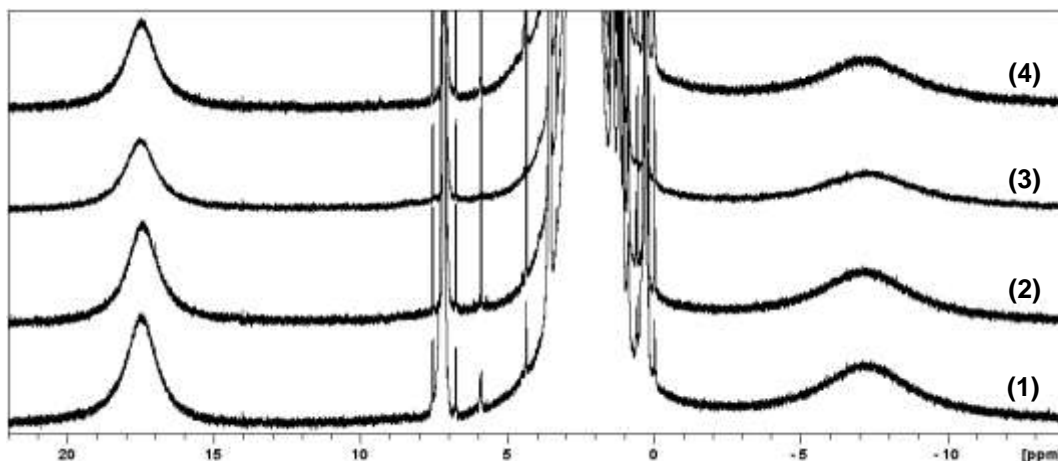


Figura 3.7. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de -14 a 22 ppm para uma solução de **Ti₂dpm** em benzeno- d_6 à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: **(1)** recém-preparada; **(2)** após 2 dias; **(3)** após 4 dias e **(4)** após 19 dias.

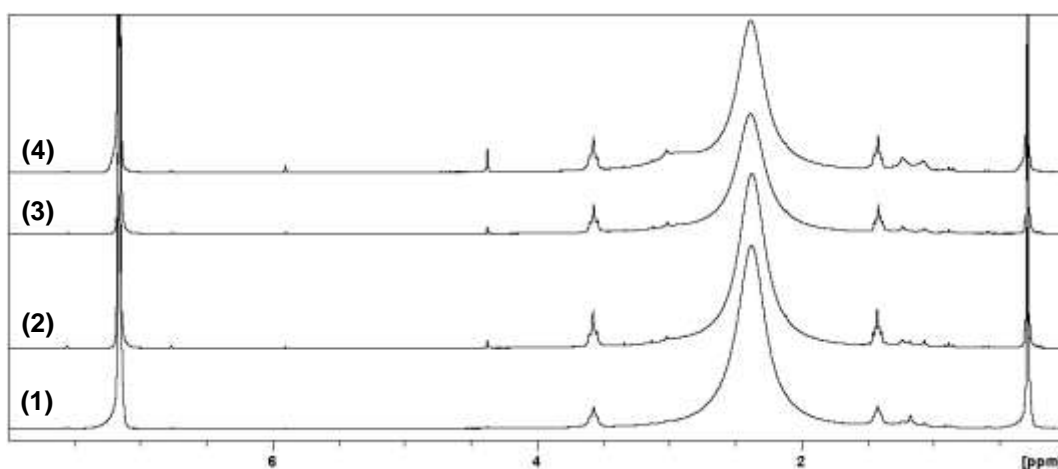


Figura 3.8. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de 0 a 8 ppm para uma solução de **Ti₂dpm** em benzeno- d_6 à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: **(1)** recém-preparada; **(2)** após 2 dias; **(3)** após 4 dias e **(4)** após 19 dias.

3.2.2. Complexos diméricos com o ligante 1,3-difenil-1,3-propanodionato (dbm^-)

As reações de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ com o pré-ligante dbm^- ocorreram de forma similar às sínteses descritas para o análogo com ferro(III), **Fe₂dbm**. A reação com vanádio(III) produziu um pó castanho fino (produtos **V₂dbm-2h** e **V₂dbm-4h**), enquanto aquela com titânio(III) formou um pó verde fino (produto **Ti₂dbm**). Assim

como no sistema **Ti₂dpm**, o rendimento das reações conduzidas com vanádio(III) na presença de dbm⁻ é dependente do tempo de reação: com 2h obteve-se um rendimento de 62,5%, que é relativamente baixo quando comparado com os das sínteses realizadas com os outros íons metálicos. Desta forma, na tentativa de aumentar a quantidade de **V₂dbm** formado, uma segunda reação, com 4 h de duração, foi projetada. Neste caso, o rendimento atingiu 83,8%. Desta forma, uma vez que a reação entre titânio(III) e o pré-ligante dpm⁻ já havia se mostrado dependente do tempo empregado na síntese, o procedimento sintético escolhido para **Ti₂dbm** foi aquele com 4h de agitação à temperatura ambiente, o que resultou em um rendimento elevado de 89,3%.

As recristalizações destes produtos diméricos a partir de uma solução em thf com difusão de vapor de metanol em N₂ produziram placas castanho-avermelhadas (**V₂dbm**) e verdes escuras (**Ti₂dbm**) com uma composição compatível com a do complexo de interesse, [M^{III}₂(OMe)₂(dbm)₄], como pode ser observado na Tabela 3.7. Os resultados de análise elementar obtidos para os compostos **Fe₂dbm** e **Ga₂dbm** também são apresentados nesta tabela. Estes dois complexos não são inéditos, mas tiveram suas sínteses realizadas neste trabalho a fim de auxiliar na caracterização dos novos produtos.

Tabela 3.7. Resultados de análise elementar obtidos para **Fe₂dbm**, **Ga₂dbm**, **V₂dbm** e **Ti₂dbm**

Teores (% m/m)	C	H
Calculados para [Fe₂(OMe)₂(dbm)₄]	69,81	4,72
Obtidos para Fe₂dbm	69,18	4,99
Calculados para [Ga₂(OMe)₂(dbm)₄]	68,04	4,60
Obtidos para Ga₂dbm	67,04	4,38
Calculados para [V₂(OMe)₂(dbm)₄]	70,46	4,77
Obtidos para V₂dbm	69,93	4,80
Calculados para [Ti₂(OMe)₂(dbm)₄]	70,87	4,80
Calculados para [Ti₂(OMe)₂(dbm)₄]·C ₄ H ₈ O	70,59	5,21
Obtidos para Ti₂dbm	69,80	5,24

As porcentagens de carbono e hidrogênio determinadas para **Ti₂dbm** (Tabela 3.7) sugerem que este composto contenha uma molécula do solvente thf por molécula do dímero na rede cristalina. Finalmente, os cristais de **Fe₂dbm**, **Ga₂dbm**,

V₂dbm e **Ti₂dbm** são solúveis em uma variedade de solventes orgânicos, sendo que **V₂dbm** e **Ti₂dbm** são instáveis ao ar, sofrendo hidrólise e oxidação, mesmo no estado sólido.

O mesmo perfil espectral de absorção no infravermelho dos complexos com dpm^- é observado quando os espectros de **Fe₂dbm**, **Ga₂dbm**, **V₂dbm** e **Ti₂dbm** são comparados (Figura 3.9). Neste contexto, diferenças significativas entre as bandas de absorção somente são observadas abaixo de 600 cm^{-1} . A Tabela 3.8 apresenta uma atribuição tentativa para as principais bandas observadas na Figura 3.9. Nestes espectros há a presença de bandas que indicam a formação de espécies binucleares com ponte metóxido em 1054 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O}$ do OMe), e em 547 cm^{-1} (em **Fe₂dbm**), 552 cm^{-1} (em **Ga₂dbm**), 557 cm^{-1} (em **V₂dbm**) e 542 cm^{-1} (em **Ti₂dbm**) relativas ao $\nu(\text{M}-\text{O})_{\text{metóxido}}$. Além das bandas características já mencionadas, estes espectros também apresentam bandas de absorção do ligante β -dicetonato na região entre 1100 e 1600 cm^{-1} e de $\nu(\text{M}-\text{O})_{\text{dicetonato}}$ abaixo de 500 cm^{-1} . As bandas em 1598 e 1473 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromático}}$), 1073 cm^{-1} ($\delta(\text{CH})_{\text{aromático}}$) e 687 cm^{-1} ($\omega(\text{CH})_{\text{aromático}}$) são características de vibrações do anel aromático no ligante dbm^- .

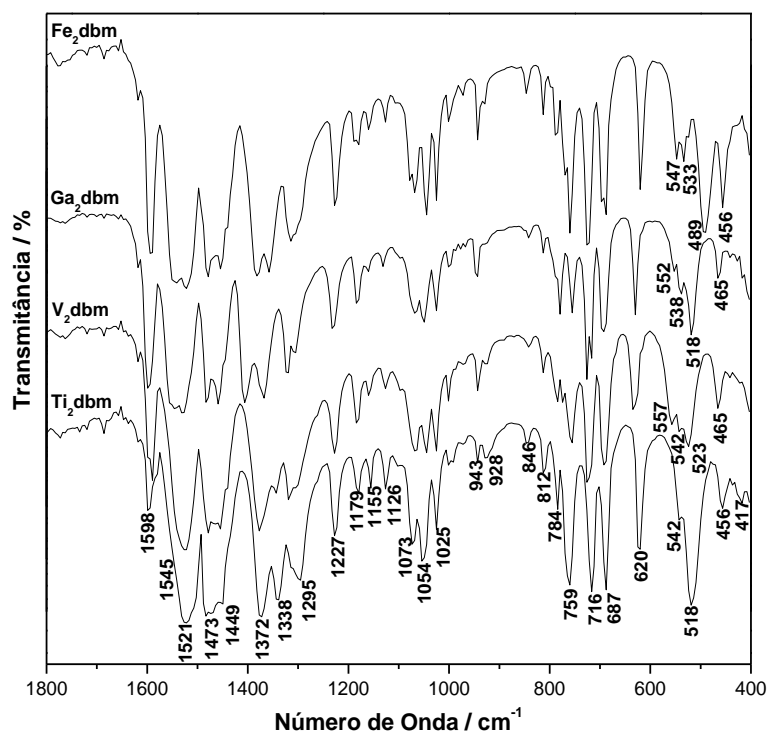


Figura 3.9. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados na região de 1800 a 400 cm^{-1} para **Fe₂dbm**, **Ga₂dbm**, **V₂dbm** e **Ti₂dbm** em emulsão com Nujol.

Tabela 3.8. Absorções características de **Fe₂dbm**, **Ga₂dbm**, **V₂dbm** e **Ti₂dbm**. Valores expressos em cm⁻¹

Atribuição tentativa ^{35,48,52}	Fe ₂ dbm	Ga ₂ dbm	V ₂ dbm	Ti ₂ dbm
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromático}}$	1598, 1473	1598, 1473	1598, 1473	1598, 1473
$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{C})$	1545	1545	1545	1545
$\nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$	1521	1521	1521	1521
$\delta(\text{CH})_{\text{aromático}}$	1073	1073	1073	1073
$\nu(\text{C}-\text{O do OMe})$	1054	1054	1054	1054
$\nu(\text{O}-\text{M}-\text{O})$	870	870	870	870
$\omega(\text{CH})_{\text{aromático}}$	687	687	687	687
Deformação do anel + $\nu(\text{M}-\text{O})$	620	620	620	620
$\nu(\text{M}-\text{O})_{\text{metóxido}} + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	498	518	523	518
$\nu(\text{M}-\text{O})_{\text{dicetonato}}$	456	552	465	456
Deformação do anel quelato (β -dicetonato)	—	—	—	417

ν = estiramento, δ = deformação angular no plano, ω = deformação angular fora do plano

A representação das estruturas moleculares de **V₂dbm** e **Ti₂dbm** resolvidas por difratometria de raios X de monocristal é apresentada na Figura 3.10. Estes complexos são isoestruturais em relação aos compostos correspondentes de ferro(III), gálio(III), manganês(III) e cromo(III) com o ligante dbm⁻ já descritos na literatura.^{49,50,61,62} As estruturas são centrossimétricas e a geometria ao redor de cada centro metálico é próxima da octaédrica, com os seis sítios de coordenação ocupados por dois átomos de oxigênio dos grupos metóxidos, que fazem ponte entre os dois centros metálicos, e por dois ligantes β -dicetonatos (Figura 3.10). Os principais dados cristalográficos são apresentados na Tabela 3.9, enquanto os ângulos e os comprimentos de ligação selecionados estão listados na Tabela 3.10.

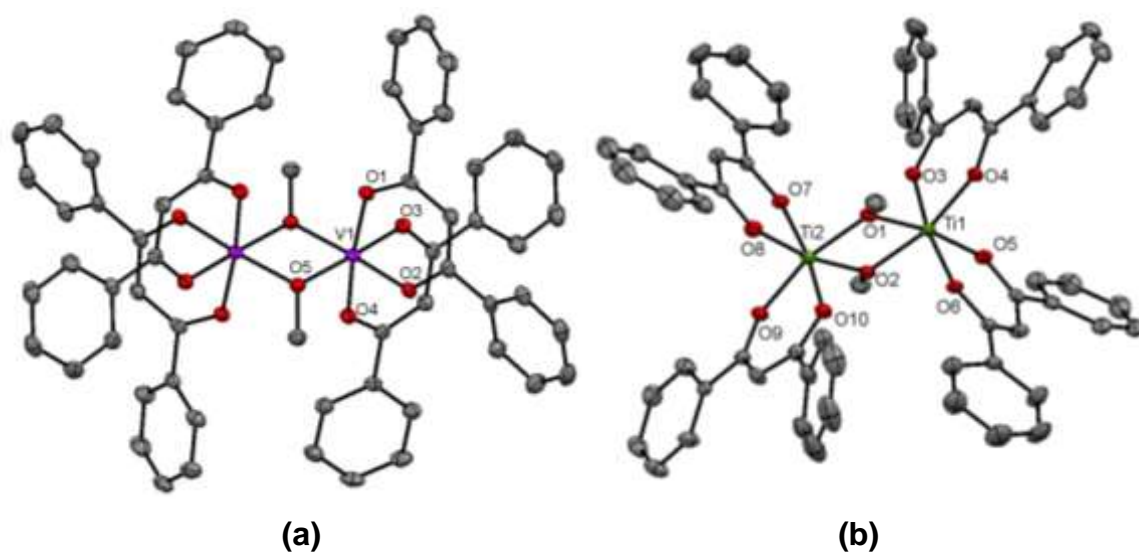


Figura 3.10. Representação ORTEP da estrutura dos complexos **(a) V_2dbm** e **(b) Ti_2dbm** , com o esquema de numeração dos átomos coordenados aos centros metálicos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade de deslocamento.

Tabela 3.9. Dados de coleta e refinamento das estruturas de **V₂dbm** e **Ti₂dbm**

	V₂dbm	Ti₂dbm
Fórmula unitária	C ₆₂ H ₅₀ V ₂ O ₁₀	C ₆₂ H ₅₀ Ti ₂ O ₁₀ ·C ₄ H ₈ O
Massa molar (g mol ⁻¹)	1056,90	1122,92
Temperatura (K)	100 (2)	100 (2)
Comprimento de onda, Mo K _α (Å)	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Dimensões da cela unitária	<i>a</i> = 9,3932 (5) Å <i>b</i> = 10,8291 (6) Å <i>c</i> = 12,9358 (8) Å <i>α</i> = 81,255 (3) <i>β</i> = 89,078 (3) <i>γ</i> = 83,276 (2)	<i>a</i> = 17,0487 (9) Å <i>b</i> = 21,0673 (12) Å <i>c</i> = 24,3941 (14) Å <i>α</i> = 89,606 (3) <i>β</i> = 88,615 (3) <i>γ</i> = 71,014 (2)
Volume da cela unitária (Å ³)	1291,58 (13)	8282,6 (8)
Z	1	6
Densidade calculada	1,359 g/cm ³	1,351 g/cm ³
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,423	0,353
F(000)	548	3516
Faixa de coleta de dados, <i>θ</i> (°)	3,016 a 27,499	2,832 a 25,500
Faixa de coleta de dados, <i>hkl</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Reflexões coletadas / únicas	56514 / 5930 [R(int) = 0,056]	202249 / 30808 [R(int) = 0,082]
Correção de absorção	Semi-empírica	
Máx. e mín. de transmissão	0,7457 e 0,6860	0,7457 e 0,6447
Método de refinamento	Mínimos-quadrados / Matriz completa em F ²	
Dados / restrições / parâmetros	5930 / 0 / 334	30808 / 6 / 2205
Goodness-of-fit (F ²)	1,019	1,040
Índice R* final [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,034, wR ₂ = 0,076	R ₁ = 0,067, wR ₂ = 0,164
Índice R* (todos os dados)	R ₁ = 0,051, wR ₂ = 0,081	R ₁ = 0,107, wR ₂ = 0,180
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,36 e -0,32	1,37 e -0,68

*Calculado de acordo com a definição do programa SHELXS-2013;³² Coleta de dados e resolução da estrutura - Pacote WinGX;³⁴ Refinamento - SHELXL – 2013;^{32b,33} Diagramas-ORTEP-3 para Windows.³⁴

Tabela 3.10. Parâmetros geométricos selecionados para **V₂dbm** e **Ti₂dbm**

Distâncias interatômicas, Å			
V₂dbm		Ti₂dbm	
V1—O2	1,9647 (11)	Ti1—O6	1,983 (2)
V1—O4	1,9787 (10)	Ti1—O3	2,005 (2)
V1—O3	1,9813 (11)	Ti1—O4	2,009 (2)
V1—O1	1,9850 (10)	Ti1—O2	2,014 (2)
V1—O5 ⁱ	1,9905 (11)	Ti1—O1	2,014 (2)
V1—O5	1,9935 (10)	Ti1—O5	2,016 (2)
V1...V1 ⁱ	3,0548 (5)	Ti1...Ti2	3,1333 (9)
Ângulos de ligação, °			
V₂dbm		Ti₂dbm	
O2—V1—O4	88,81 (4)	O6—Ti1—O3	169,16 (10)
O2—V1—O3	91,03 (5)	O6—Ti1—O4	93,10 (9)
O4—V1—O3	87,46 (4)	O3—Ti1—O4	84,27 (9)
O2—V1—O1	88,29 (4)	O6—Ti1—O2	96,43 (9)
O4—V1—O1	172,61 (4)	O3—Ti1—O2	87,99 (9)
O3—V1—O1	85,80 (4)	O4—Ti1—O2	166,75 (9)
O2—V1—O5 ⁱ	93,65 (4)	O6—Ti1—O1	90,07 (10)
O4—V1—O5 ⁱ	89,69 (4)	O3—Ti1—O1	100,55 (10)
O3—V1—O5 ⁱ	174,47 (4)	O4—Ti1—O1	92,85 (10)
O1—V1—O5 ⁱ	97,28 (4)	O2—Ti1—O1	77,98 (9)
O2—V1—O5	173,29 (5)	O6—Ti1—O5	83,76 (10)
O4—V1—O5	92,88 (4)	O3—Ti1—O5	85,94 (9)
O3—V1—O5	95,53 (4)	O4—Ti1—O5	94,21 (10)
O1—V1—O5	90,78 (4)	O2—Ti1—O5	95,96 (10)
O5 ⁱ —V1—O5	79,87 (5)	O1—Ti1—O5	170,86 (9)

Os complexos da Figura 3.10, assim como os seus análogos [M^{III}₂(OMe)₂(dbm)₄] com Cr^{III}, Mn^{III}, Fe^{III} e Ga^{III} já descritos na literatura,^{49,50,61,62} cristalizam no grupo espacial *P*-1 (sistema triclinico), porém somente o composto com Ti^{III} apresenta solvente de cristalização. Este resultado está de acordo com os dados de análise elementar do **Ti₂dbm**, que já indicavam uma molécula de thf nos cálculos da fórmula empírica.

A Tabela 3.11 apresenta uma comparação entre as distâncias M^{III}...M^{III} nos dímeros [M^{III}₂(OMe)₂(dbm)₄] (onde M^{III} = Ti^{III}, V^{III}, Cr^{III}, Mn^{III}, Fe^{III} e Ga^{III}), considerando o raio iônico efetivo⁵⁴ destes íons quando em ambiente de hexacoordenação (e spin alto para os casos de Mn^{III} e Fe^{III}). Como esperado,

observa-se uma relação direta entre estes dois fatores, sendo que o raio iônico maior do Ti^{III} resulta numa distância maior entre os dois centros metálicos no complexo. Já os compostos com Cr^{III} e Ga^{III} (raios iônicos menores) são os que apresentam a menor distância entre os centros metálicos nos produtos diméricos.

Os valores médios das ligações $M-O_{(metóxido)}$ e $M-O_{(\beta-dicetonato)}$ nos diversos dímeros $[M''_2(OMe)_2(dbm)_4]$ também são apresentados na Tabela 3.11. Novamente, são observadas ligações mais curtas nos complexos com Cr^{III} e Ga^{III} e distâncias maiores no caso do Ti^{III} , resultados estes que também estão diretamente relacionados com o raio iônico destes centros metálicos. Ainda, uma vez que alcóxidos e β -dicetonatos são ligantes duros, eles apresentam uma afinidade maior por ácidos mais duros, como Cr^{III} e Ga^{III} , os quais apresentam raios iônicos menores. Isso poderia explicar as ligações mais curtas (e conseqüentemente mais fortes) formadas entre Cr^{III} e Ga^{III} e os ligantes em estudo neste trabalho (Tabela 3.11).

Tabela 3.11. Comparação entre as distâncias $M^{III}\cdots M^{III}$, $M-O_{(metóxido)}$ e $M-O_{(\beta-dicetonato)}$ nos dímeros $[M''_2(OMe)_2(dbm)_4]$

	Ti₂dbm	V₂dbm	Cr₂dbm⁶¹	Mn₂db⁶²	Fe₂dbm⁴⁹	Ga₂dbm⁵⁰
M^{III}...M^{III}	3,1333(9)	3,0548(5)	3,0216(13)	3,1037(6)	3,087(1)	3,0132(7)
M–O_m^(a)	2,014(2)	1,9920(10)	1,962(2)	2,005(1)	1,986(3)	1,9395(19)
M–O_d^(b)	2,003(2)	1,9774(10)	1,954(2)	1,990(1)	2,001(4)	1,966(2)
Raio iônico^(c) (Å)	0,67	0,64	0,615	0,645 ^(d)	0,645 ^(d)	0,62

(a) O_m = oxigênio do ligante metóxido; (b) O_d = oxigênio do ligante dicetonato; (c) raio iônico efetivo para espécies hexacoordenadas;⁵⁴ (d) em ambiente de spin alto.

Quando se compara as faixas dos ângulos $O-M-O_{(cis)}$ e $O-M-O_{(trans)}$ entre os diversos dímeros (Tabela 3.12), observa-se que nos complexos com Ti^{III} e Fe^{III} os ângulos se afastam mais dos ideais para um octaedro perfeito (90° e 180°). Ainda no caso do Ti^{III} , o seu raio iônico efetivo maior e, por conseqüência, os ângulos e as distâncias de ligação maiores na estrutura do **Ti₂dbm** poderiam justificar a abertura de espaços de empacotamento adicionais na rede cristalina para acomodar o solvente de cristalização thf. Estas características estruturais diferenciadas do dímero de titânio(III) seriam também responsáveis por sua cela unitária muito mais volumosa, $8282,6(8) \text{ \AA}^3$ do que as observadas experimentalmente para os demais dímeros com dbm^- discutidos neste capítulo [$1291,58(13) \text{ \AA}^3$ para **V₂dbm**; $1327,7(4)$

\AA^3 para **Cr₂dbm**; 1331,5(2) \AA^3 para **Mn₂dbm**; 1347 (3) \AA^3 para **Fe₂dbm** e 1328,2(2) \AA^3 para **Ga₂dbm**].^{49,50,61,62}

Tabela 3.12. Comparação entre as faixas dos ângulos O–M–O_(cis) e O–M–O_(trans) nos dímeros [M^{II}₂(OMe)₂(dbm)₄]

	O–M–O _(cis)	O–M–O _(trans)	O _(metóxido) –M–O _(metóxido)
Ti₂dbm	77,98(9) – 100,55(10)	166,75(9) – 170,86(9)	77,98(9)
V₂dbm	79,87(5) – 97,28(4)	172,61(4) – 174,47(4)	79,87(5)
Cr₂dbm ⁶¹	79,32(11) – 95,63(11)	173,17(11) – 174,94(11)	79,32(11)
Mn₂dbm ⁶²	78,79(5) – 99,44(5)	171,15(5) – 173,39(5)	78,79(5)
Fe₂dbm ⁴⁹	80,0(2) – 100,8(1)	168,7(1) – 171,4(2)	80,0(2)
Ga₂dbm ⁵⁰	78,07(9) – 97,33(8)	171,24(8) – 173,61(8)	78,07(9)

Estudos de estabilidade dos compostos **V₂dbm** e **Ti₂dbm** em solução foram conduzidos por RMN de ¹H em CDCl₃ à temperatura ambiente. As soluções analisadas foram mantidas por até 16 dias em tubos de RMN próprios para acondicionamento de amostras sob atmosfera inerte. A Tabela 3.13 apresenta os deslocamentos químicos relatados na literatura para os hidrogênios fenílicos de ligantes β-dicetonatos coordenados a diferentes centros metálicos (M^{III}). Nos complexos [Fe(bzac)₃] (bzac = 1-fenil-1,3-butadiona) e [Mn(dbm)₃] foi possível a distinção de três sinais relativos aos diferentes hidrogênios do anel aromático, sendo que, para o complexo com Mn^{III}, foi realizada uma atribuição tentativa dos sinais dos *orto*-, *meta*- e *para*-hidrogênios.

Tabela 3.13. Deslocamentos químicos dos hidrogênios fenílicos de ligantes β-dicetonatos em diferentes complexos [M^{III}(β-dicetonato)₃]⁵⁷⁻⁵⁹

Complexo	Abreviação ^(a)	Deslocamento / ppm	
		H	Somente de R = Ph
[Fe(dbm) ₃]	Fe(<u>Ph</u> ,H, <u>Ph</u>) ^(b)	-28	+5,7; +13,8
[Mn(dbm) ₃]	Mn(<u>Ph</u> ,H, <u>Ph</u>) ^(c)	+23,37	+3,80 (<i>p</i> -Ph); +5,94 (<i>o</i> -Ph); +7,97 (<i>m</i> -Ph)
[V(bzac) ₃]	V(Me,H, <u>Ph</u>) ^(d)	+39,2; +41,9	+1,08; +9,50
[Mn(bzac) ₃]	Mn(Me,H, <u>Ph</u>) ^(d)	+14,9; +20,5	+3,50; +7,80
[Fe(bzac) ₃]	Fe(Me,H, <u>Ph</u>) ^(d)	–	-0,50; +3,80; +12,0

(a) Abreviação da β-dicetona em termos dos seus substituintes: M(R_α,H,R_β); (b) em CDCl₃ a 22 °C; ref. 57. (c) em CD₂Cl₂ a 25 °C, ref. 62; (d) em CDCl₃ a 29 °C, ref. 59.

O espectro registrado para uma solução recém-preparada do complexo **V₂dbm** (Figura 3.11 – (1) e Figura 3.12 – (1)) apresenta um sinal em -17,70 ppm e outro em +41,67 ppm (integral de referência: 4H) os quais são tentativamente atribuídos aos deslocamentos dos hidrogênios do metóxido em ponte e do grupo metínico do ligante dbm⁻, respectivamente. Além disso, são observados mais três sinais alargados os quais podem ser atribuídos aos hidrogênios fenílicos, sendo que, assim como na espécie de manganês(III) com dbm⁻, foi possível a distinção destes núcleos. O sinal em -1,05 ppm (integral 7H) é atribuído tentativamente aos núcleos *p*-H; outro em -0,38 ppm (integral 18H) é relativo aos núcleos *o*-H e o sinal desdobrado em 9,90 ppm (integral 30H) pode ser atribuído aos hidrogênios *meta* da fenila. O desdobramento deste último sinal é compatível com o esperado, uma vez que os *meta*-hidrogênios fazem interação tanto com os *orto*- quanto com os *para*-hidrogênios do anel aromático. Os erros nos valores das integrais são atribuídos ao alargamento dos sinais de RMN causado pelo paramagnetismo do soluto. Os demais sinais observados no espectro da solução recém preparada (Figura 3.12 – (1)) devem-se à presença de graxa de silicone utilizada nas juntas dos frascos de Schlenk (0,07 ppm), tms (0 ppm), uma pequena quantidade de hexano (0,88 e 1,26 ppm) e de thf (1,85 e 3,75 ppm) das misturas de reação e de cristalização, e hidrogênios residuais do solvente deuterado (7,26 ppm).

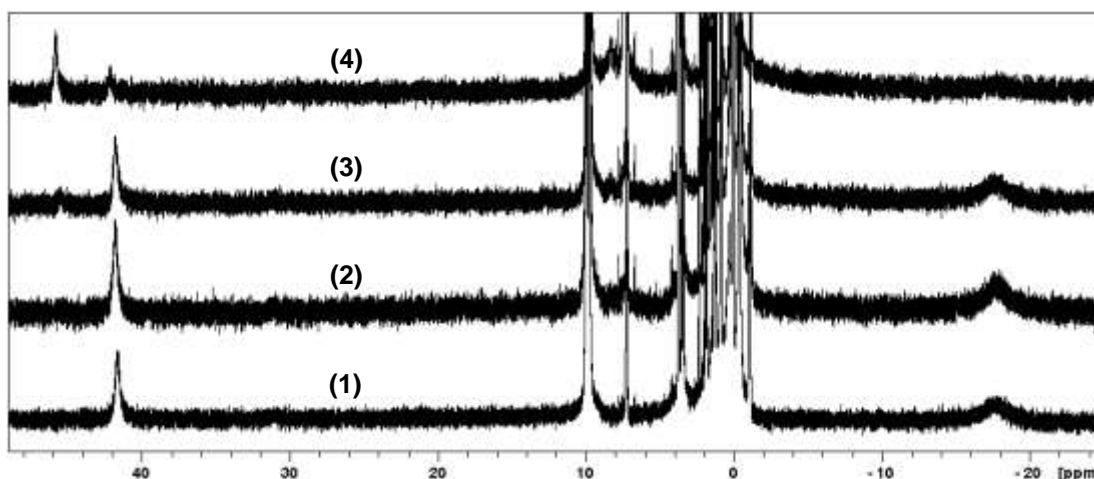


Figura 3.11. Espectros de RMN de ¹H (200 MHz) registrados na região de -25 a 49 ppm para uma solução de **V₂dbm** em benzeno-d₆ à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: (1) recém-preparada; (2) após 2 dias; (3) após 4 dias e (4) após 16 dias. A solução-amostra foi mantida sob N₂ durante todo o período de análise.

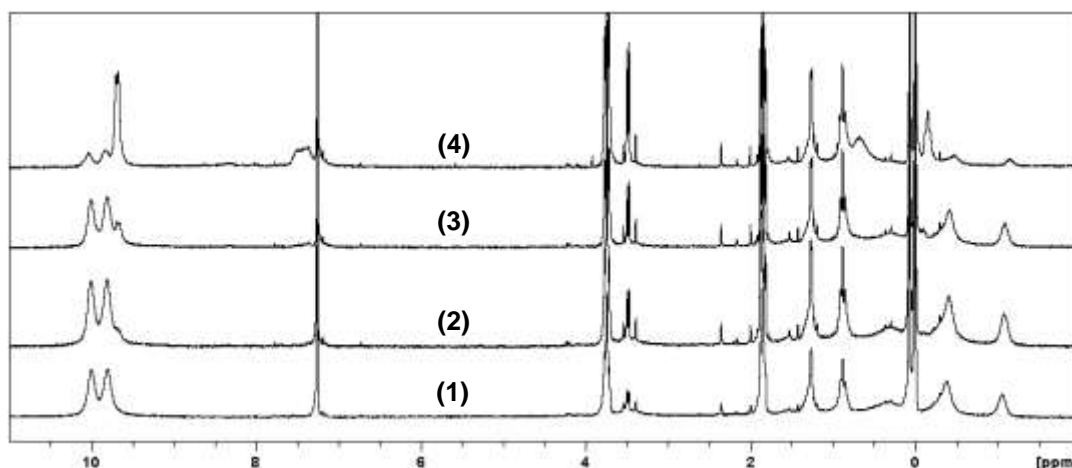


Figura 3.12. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de 0 a 8 ppm para uma solução de **V₂dbm** em benzeno- d_6 à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: **(1)** recém-preparada; **(2)** após 2 dias; **(3)** após 4 dias e **(4)** após 16 dias. A solução-amostra foi mantida sob N_2 durante todo o período de análise.

Os diferentes núcleos de hidrogênio são afetados diferentemente pelo paramagnetismo da amostra, dependendo da proximidade e da geometria da interação dos seus momentos magnéticos de spin nuclear com os dos elétrons desemparelhados do centro metálico. Assim, são observados diferentes tempos de relaxação para os diversos sinais, sendo uns mais alargados que outros, o que dificulta a obtenção de uma integração precisa. Desta forma, as integrais calculadas a partir dos espectros servem somente como uma ferramenta auxiliar na atribuição dos sinais. Para o sinal atribuído aos grupos metóxidos em ponte, por exemplo, não foi possível a integração devido à grande largura de linha, o que indica uma relaxação rápida e uma interação mais forte dos núcleos dos hidrogênios analisados em relação aos núcleos paramagnéticos.

Com o passar do tempo, o que se observa nos espectros registrados sequencialmente é o desaparecimento dos sinais atribuídos aos hidrogênios fenílicos do complexo, o que indica a decomposição da espécie dimérica em solução. Observa-se também o surgimento de novos sinais, tanto alargados (relativos a novas espécies paramagnéticas no meio), quanto agudos, relativos a espécies diamagnéticas. O sinal em -17,70 ppm, atribuído inicialmente ao metóxido em ponte, desaparece quase completamente após 16 dias (Figura 3.11 – **(4)** e Figura 3.12 – **(4)**), com o aparecimento concomitante de um sinal em 3,50 ppm atribuído ao metóxido livre,⁶⁰ o que indica a ruptura da espécie dimérica. Novos sinais paramagnéticos aparecem em +45,85 ppm (CH), -0,15 ppm (*p*-H fenílico), 0,68 ppm (*o*-H) e 9,68 ppm (desdobrado, *m*-H), os quais parecem indicar a formação

da espécie monomérica $V(\text{dbm})_3$. Estes deslocamentos são muito próximos dos observados para a espécie monomérica de vanádio(III), $[V(\text{bzac})_3]$ (Tabela 3.13). Além disso, surgem multipletos na região de 7 ppm, região esta característica de hidrogênios fenílicos do β -dicetonato (dbm^-) livre, ou seja, não coordenado aos centros metálicos.

Já para a espécie **Ti₂dbm** (Figura 3.13 – (1) e Figura 3.14 – (1)), foram observados três sinais bem largos no espectro registrado para a solução recém-preparada. A atribuição tentativa destes sinais foi feita tanto com base em dados da literatura para complexos $[M^{\text{III}}(\text{dbm})_3]$ ^{57-59,62} (Tabela 3.13), quanto nos estudos do complexo **V₂dbm**. O sinal em +22,44 ppm deve-se aos hidrogênios metínicos dos ligantes β -dicetonato. O sinal em +10,95 ppm pode ser atribuído aos hidrogênios *meta* fenílicos, enquanto o sinal largo em -2,5 ppm é atribuído tentativamente aos hidrogênios *p*-Ph e *o*-Ph do ligante dbm^- juntamente com os hidrogênios do metóxido em ponte. Devido à presença de sinais bem mais alargados do que os registrados para a espécie **V₂dbm**, não foi possível obter uma boa integração; porém, quando se observa as áreas dos sinais e se compara as regiões dos deslocamentos encontrados para **V₂dbm**, a relação teórica 4H (+22,44 ppm) : 16H (+10,95 ppm): 30H (-2,51 ppm) está em boa concordância com o espectro experimental.

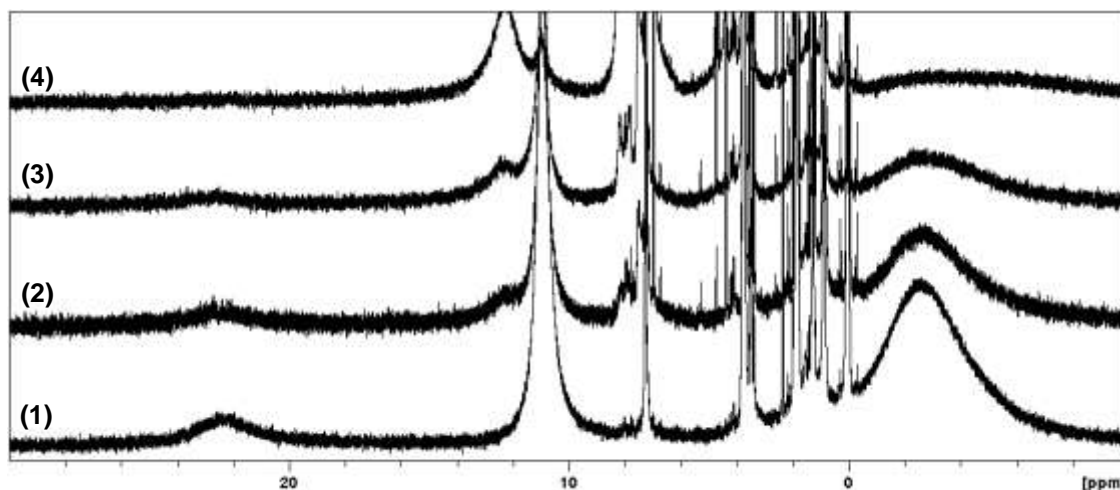


Figura 3.13. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de -10 a 30 ppm para uma solução de **Ti₂dbm** em benzeno- d_6 à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: (1) recém-preparada; (2) após 2 dias; (3) após 4 dias e (4) após 16 dias.

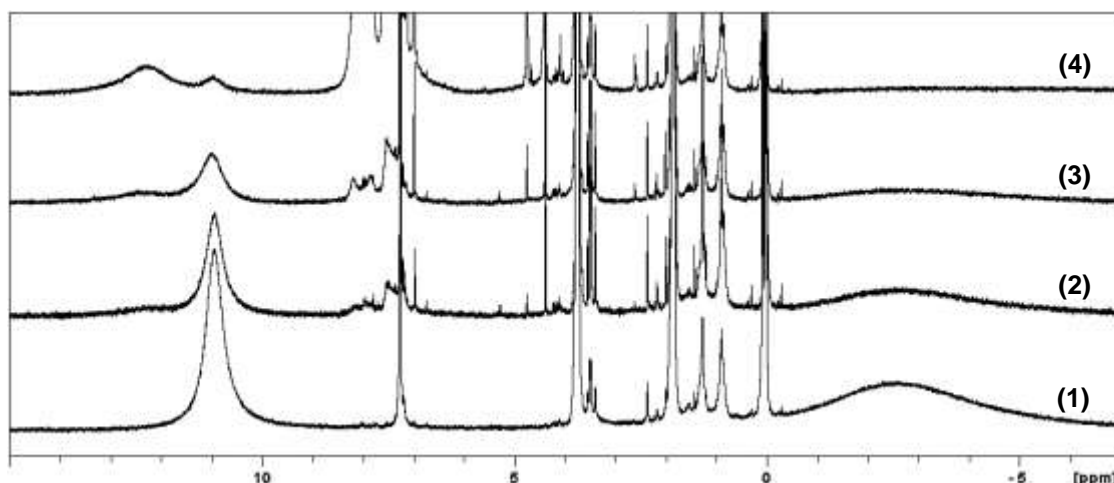
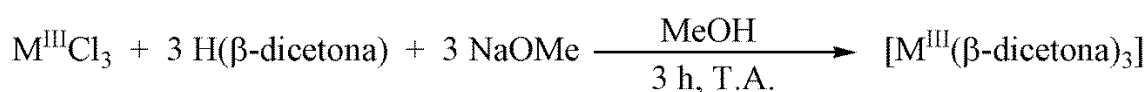


Figura 3.14. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de -7 a 15 ppm para uma solução de Ti_2dbm em benzeno- d_6 à temperatura ambiente, acompanhada no tempo: **(1)** recém-preparada; **(2)** após 2 dias; **(3)** após 4 dias e **(4)** após 16 dias. Os sinais agudos observados no espectro da solução recém preparada (Figura 14 – (1)) devem-se à presença de graxa de silicone utilizada nas juntas dos frascos de Schlenk (0,07 ppm), de tms (0 ppm), de uma pequena quantidade de hexano (0,89 e 1,26 ppm) e de thf (1,85 e 3,75 ppm) das misturas de cristalização, e dos hidrogênios residuais do solvente deuterado (7,26 ppm).

Com o passar do tempo, estes sinais largos desaparecem concomitantemente com o aparecimento de um sinal largo em 12,30 ppm, o qual pode indicar a formação da espécie monomérica $[\text{Ti}(\text{dbm})_3]$ em solução. Há também o aparecimento de sinais estreitos na região de 3,50 ppm relativa ao metóxido livre, também indicando a decomposição da espécie dimérica. Multipletos na região de 7 ppm e singletos em 4,38 e 4,74 ppm podem indicar a presença da β -dicetona não coordenada ao centro Ti^{III} , a qual encontra-se em equilíbrio ceto-enólico.

3.2.3. Complexos monoméricos com os ligantes Hdpm e Hdbm

A metodologia sintética utilizada para a obtenção dos complexos mononucleares de ferro(III) e vanádio(III) com ligantes β -dicetonatos foi a mesma utilizada na preparação dos dímeros descrita na seção 3.1.1, porém com a utilização da proporção estequiométrica adequada (1 M^{III} : 3 dicetonatos, Equação 3.2).



Equação 3.2

Nas reações com o pré-ligante dpm^- , obteve-se inicialmente um pó fino de coloração castanha (**VP1**) na reação com vanádio(III) e um de coloração alaranjada

(**F1**) na reação com ferro(III). Após o resfriamento das misturas de reação a -20°C , obteve-se uma fração de cristais castanhos para vanádio(III) (**VP2**) e alaranjados para ferro(III) (**F2**). O produto com vanádio possui baixa sensibilidade quando exposto ao ar, enquanto o composto obtido com ferro(III) é estável. Já a reação entre o pré-ligante dbm^- e $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ produziu somente um primeiro sólido castanho escuro (**VB1**), pois o resfriamento da solução-mãe produziu apenas cristais incolores, possivelmente de um sal de sódio.

A Figura 3.15 apresenta uma comparação entre os espectros IV-FT registrados para o complexo dimérico de ferro(III), $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ (**Fe₂dpm**), e aqueles obtidos para os produtos **F1** e **F2**. Os resultados são bastante similares entre si, diferindo somente na ausência, em **F1** e **F2**, de duas bandas em 1049 e 542 cm^{-1} que se devem às vibrações $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{metóxido}}$ e $\nu(\text{M}-\text{O})_{\text{metóxido}}$, respectivamente. Sendo assim, os produtos desta síntese provavelmente possuem a formulação $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$, sendo que o primeiro pó (**F1**) pode estar levemente contaminado pela espécie dimérica, uma vez que seu espectro apresenta uma banda de intensidade baixa em 1049 cm^{-1} . Este resultado está de acordo com um teste de solubilidade realizado com este material. Complexos monoméricos $[\text{M}(\text{dpm})_3]$ são bastante solúveis em uma variedade de solventes orgânicos, até mesmo de polaridade elevada como metanol, enquanto os complexos $[\text{M}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ são insolúveis neste solvente. Uma pequena fração de **F1** foi então solubilizada em metanol e uma pequena quantidade de pó, de coloração amarelada, permaneceu insolúvel. Este resíduo provavelmente constitui a espécie contaminante $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$.

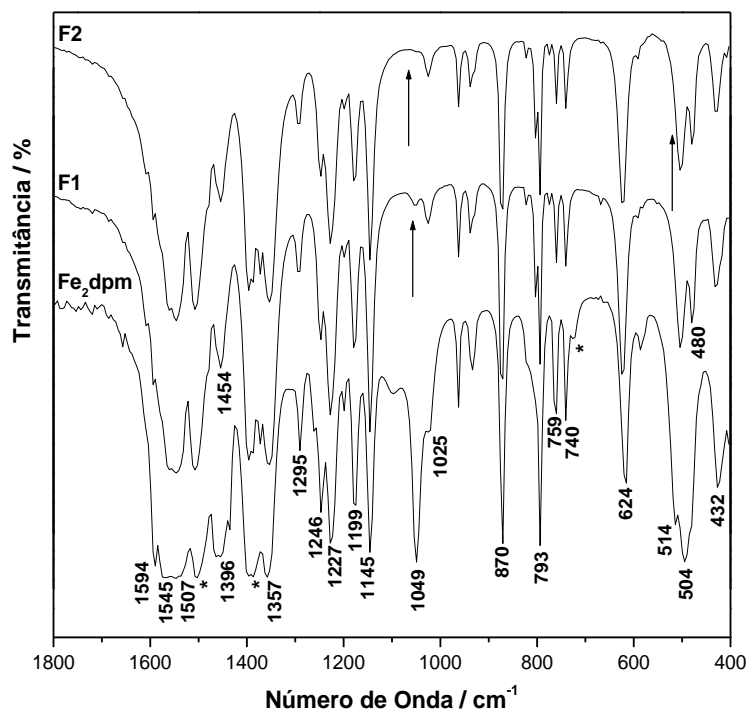


Figura 3.15. Comparação entre os espectros de IV-TF na região de 1800 a 400 cm^{-1} registrados para **F1**, **F2** e **Fe₂dpm** em emulsões com Nujol. As bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 1460 ($\delta(\text{C-H, CH}_2)$), 1377 ($\delta(\text{C-H, CH}_3)$) e 721 ($\rho(\text{C-H, CH}_2)$).

Já a Figura 3.16 apresenta os espectros dos produtos **VP1** e **VP2**, junto com o espectro do complexo $[\text{V}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ (**V₂dpm**) para comparação. Observa-se que os espectros de **V₂dpm** e de **VP1** são praticamente sobreponíveis e são muito similares ao apresentado por **VP2**, diferindo somente na ausência, em **VP2**, de duas bandas em 1049 e 542 cm^{-1} . Este resultado indica que o primeiro produto desta síntese, **VP1**, possui a mesma formulação do $[\text{V}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$, uma vez que a banda em 1049 cm^{-1} é característica do estiramento C-O do ligante metóxido. Já o segundo produto, **VP2**, trata-se provavelmente do complexo de interesse, $[\text{V}(\text{dpm})_3]$.

Os resultados da análise elementar de **VP1** e **VP2** (Tabela 3.14) também indicam que o primeiro produto consiste na espécie dimérica, enquanto o segundo (**VP2**) corresponde ao complexo monomérico de interesse.

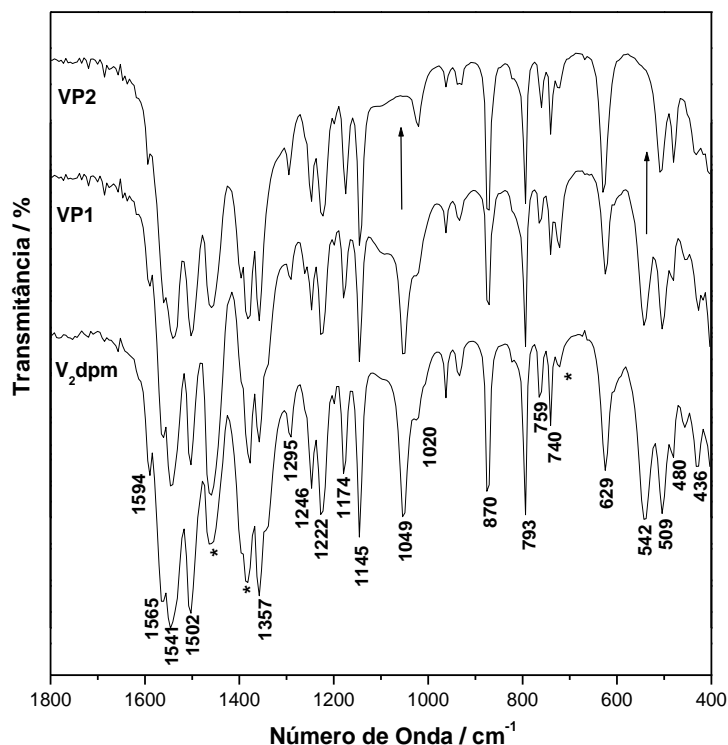


Figura 3.16. Comparação entre os espectros de IV-TF na região de 1800 a 400 cm^{-1} registrados para **VP1**, **VP2** e **V₂dpm** em emulsões com Nujol. As bandas de absorção do Nujol estão indicadas com asteriscos: 1460 ($\delta(\text{C-H, CH}_2)$), 1377 ($\delta(\text{C-H, CH}_3)$) e 721 ($\rho(\text{C-H, CH}_2)$).

Tabela 3.14. Resultados de análise elementar obtidos para **VP1** e **VP2**

Teores (% m/m)	C	H
Calculados para [V₂(OMe)₂(dpm)₄]	61,59	9,21
Calculados para [V(dpm)₃]	65,98	9,56
Obtidos para VP1	59,31	8,76
Obtidos para VP2	65,17	9,64

Os espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados para soluções recém-preparadas de **V₂dpm** e **VP2** em benzeno- d_6 à temperatura ambiente são apresentados na Figura 3.17 (janela espectral completa) e Figura 3.18 (região expandida) para comparação. No espectro **V₂dpm**, como já discutido anteriormente, são observados três sinais, referentes (i) aos hidrogênios dos grupos *terc*-butilas em 2,61 ppm, (ii) ao hidrogênio metínico do ligante dpm^- , em 36,70 ppm e (iii) às metilas do metóxido em ponte em -22,73 ppm. Observa-se, na Figura 3.17, que o espectro registrado para **VP2** não contém o sinal relativo aos hidrogênios do metóxido, o que é uma forte evidência a favor da formação da espécie monomérica. O sinal dos hidrogênios metínicos encontra-se mais desblindado na espécie **VP2**, deslocando-se

para 44,20 ppm. Isto é compatível com uma maior densidade de spin eletrônico deslocalizada dos orbitais do vanádio(III) para o ligante, o que é esperado na ausência de interação antiferromagnética entre centros metálicos (como a que ocorre nas espécies diméricas), o que também concorda com uma formulação mononuclear. Já o sinal na região de 2 ppm, referente aos hidrogênios metílicos, quase não sofre modificação no espectro de **VP2**, sendo observado como um singlete largo em 2,66 ppm (Figura 3.18).

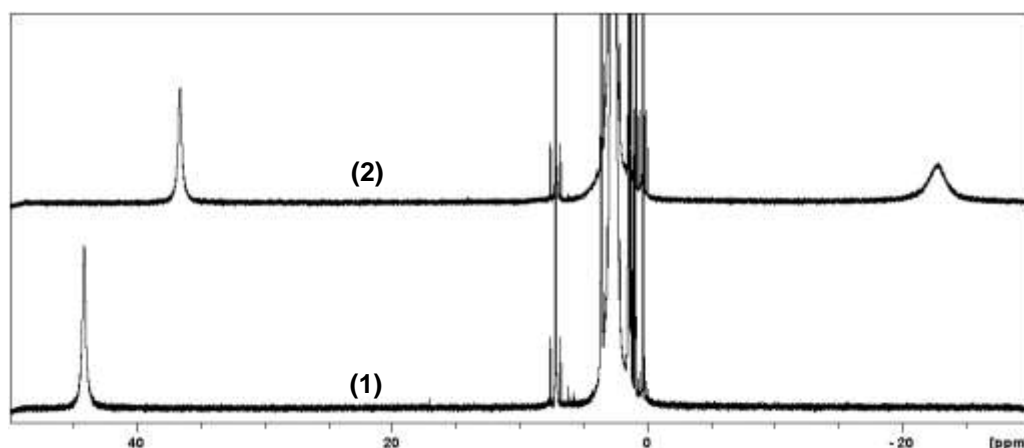


Figura 3.17. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de -30 a 50 ppm para uma solução recém-preparada de **VP2** (1) e **V₂dpm** (2) em benzeno- d_6 à temperatura ambiente.

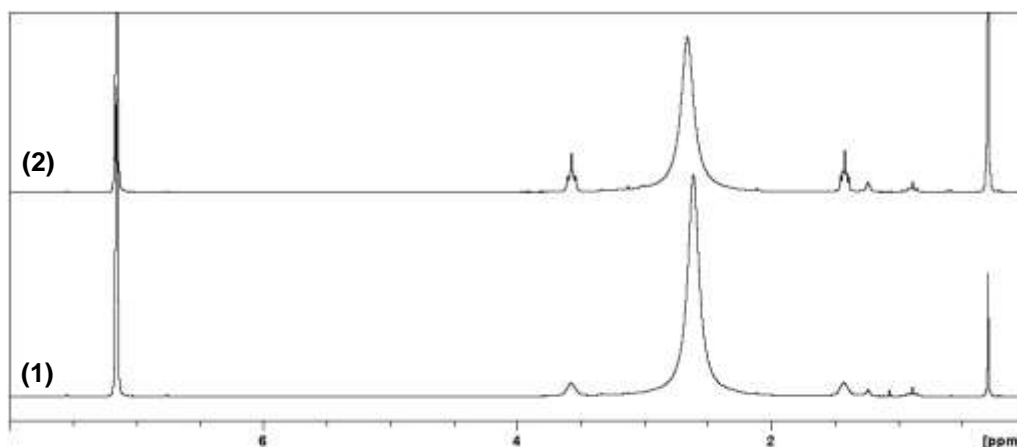


Figura 3.18. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) registrados na região de 0 a 8 ppm para uma solução recém-preparada de **VP2** (1) e **V₂dpm** (2) em benzeno- d_6 à temperatura ambiente. Os sinais pouco intensos em ca. 1,45 e 3,55 ppm devem-se a traços de thf (solvente de recristalização) e os picos estreitos em 0,29 e 7,15 ppm devem-se aos hidrogênios da graxa de silicone e residuais do solvente deuterado, respectivamente.

A análise do sólido **VB1**, proveniente da reação entre $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e o β -dicetonato dbm^- , por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, revelou a espécie dimérica, $[\text{V}_2(\text{OMe})_2(\text{dbm})_4]$. Observa-se, pela comparação dos

espectros registrados para **V₂dbm** e **VB1** (Figura 3.19), que estes são sobreponíveis e apresentam as bandas que indicam a presença de metóxido em ponte em 1044 cm^{-1} ($\nu(\text{C-O})_{\text{metóxido}}$) e em 557 cm^{-1} ($\nu(\text{M-O})_{\text{metóxido}}$). Em outras palavras, esta síntese não produziu o complexo monomérico de interesse e deverá ser otimizada posteriormente.

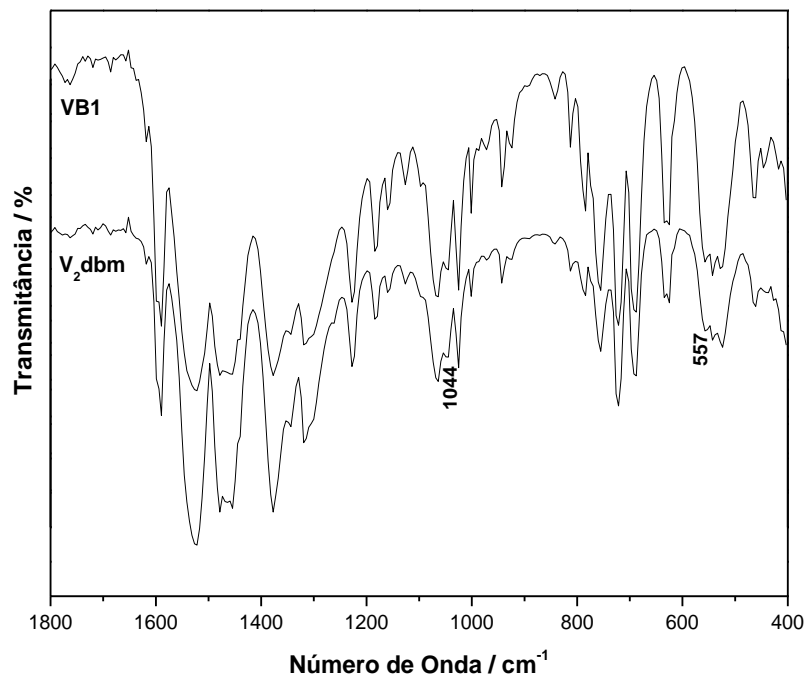


Figura 3.19. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados na região de 1800 a 400 cm^{-1} para **VB1** e para **V₂dpm** em emulsões com Nujol.

3.3. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NO CAPÍTULO 3

A rota sintética descrita na literatura na formação de dímeros $[\text{M}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\beta\text{-dicetonatos})_4]$, onde $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}}$ e Ga^{III} , também se mostrou adequada para a obtenção de dímeros análogos contendo os íons metálicos V^{III} e Ti^{III} . A formação destes complexos diméricos se mostrou dependente do tempo de reação; assim, o único fator a ser adaptado da rota original foi o maior tempo de reação empregado para estes íons.

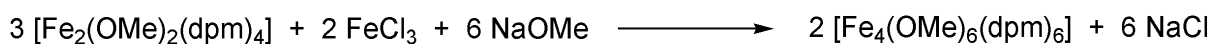
Embora todos os complexos se apresentem como estruturas diméricas do tipo $[\{\text{M}^{\text{III}}(\text{dpm})_2\}_2(\mu\text{-OMe})_2]$ no estado sólido, eles sofrem decomposição em solução com o passar do tempo, formando aparentemente a respectiva espécie mononuclear $[\text{M}^{\text{III}}(\beta\text{-dicetonato})_3]$. Este comportamento dá suporte à proposta inicial da síntese

modular de que, sendo o metóxido em ponte um ligante mais lábil, o fragmento $M''(\beta\text{-dicetonato})_2^+$ estará livre no meio de reação e servirá como um bom bloco construtor de agregados maiores.

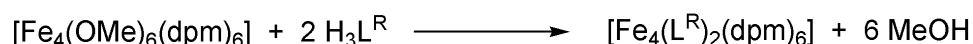
Já a metodologia empregada no presente trabalho para a síntese de monômeros $[M''(\beta\text{-dicetonato})_3]$ foi proposta a partir dos resultados da reação, conduzida originalmente por duas horas, para a obtenção do produto **Ti₂dpm**. Daquela mistura de reação foi possível isolar tanto o complexo dimérico de interesse quanto o complexo monomérico, **Tidpm-2h**. Inicialmente, pensou-se que a adição de três equivalentes molares do β -dicetonato em relação ao íon metálico favoreceria a formação da espécie monomérica mesmo em metanol. Porém observou-se, nas sínteses com dpm^- , que embora o composto desejado $[M''(dpm_3)]$ tenha sido formado, houve também o isolamento inicial do complexo dimérico, $[M''_2(OMe)_2(\beta\text{-dicetonato})_4]$. Já com o ligante dbm^- a rota se mostrou menos eficaz, pois para o vanádio(III) só houve a formação do dímero. Assim, acredita-se que a obtenção dos monômeros $[M''(\beta\text{-dicetonato})_3]$ em alto rendimento e livres de contaminação por espécies diméricas requeira a troca do solvente metanol por um solvente não prótico, como thf ou tolueno, e a manutenção da relação estequiométrica 3 ligante:1 metal. Os estudos de caracterização realizados para estas espécies químicas monoméricas e diméricas neste trabalho, especialmente em solução, auxiliarão tanto no entendimento da estabilidade em solução de agregados maiores como os tetrâmeros **M''₃M'**, quanto permitirão a racionalização posterior dos diferentes deslocamentos químicos apresentados pelos núcleos de hidrogênio dos grupos R dos ligantes β -dicetonatos na RMN de 1H .

CAPÍTULO 4. COMPLEXOS $[M''_3M'(L^R)_2(\beta\text{-DICETONATO})_6]$

Na rota sintética original descrita na literatura para a obtenção do complexo $[\text{Fe}_4(\text{L}^R)_2(\text{dpm})_6]$ (**Fe₄L^R**), onde L^R é o álcool tripédico de interesse, o produto é obtido a partir do precursor dimérico $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ (**Fe₂dpm**) e FeCl_3 na presença de uma base forte (metóxido). Esta reação *one-pot* produz inicialmente o complexo de topologia *star-shaped* $[\text{Fe}_4(\text{OMe})_6(\text{dpm})_6]$ (**Fe₄**), que contém seis ligantes metóxidos fazendo as pontes entre o íon central e os periféricos (Equação 4.1).²⁸ Em uma segunda etapa (Equação 4.2), o complexo **Fe₄** é colocado para reagir com o álcool tripédico, o que leva então à troca dos seis ligantes metóxidos por duas unidades do alcóxido $(\text{L}^R)^{3-}$.



Equação 4.1



Equação 4.2

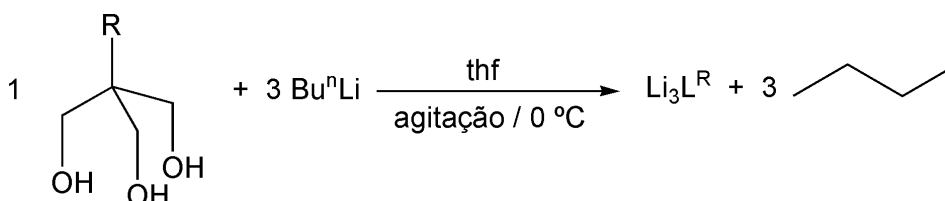
O procedimento expresso nas Equações 4.1 e 4.2 também foi empregado na preparação do complexo heteronuclear **Fe₃CrL^R** ($[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^R)_2(\text{dpm})_6]$), que contém cromo(III) como íon central. Neste caso, $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ foi utilizado como material de partida devido à natureza polimérica e à baixa reatividade do sal CrCl_3 .³⁰

A partir desta metodologia foram obtidos cristais vermelhos escuros do produto, o qual se esperava ser o complexo heteronuclear, em um rendimento apreciável (54 %). Porém, análises magnéticas e dosagens de metal realizadas no estado sólido identificaram uma mistura dos complexos **Fe₄L^R** e **Fe₃CrL^R** em uma proporção de 16 % e 84 %, respectivamente.

Em um trabalho em colaboração com o grupo de pesquisa liderado pela Prof^a Roberta Sessoli (LaMM, UNIFI, Itália), o nosso grupo de pesquisa tem otimizado a rota de síntese destes complexos hetero(tetra)nucleares a fim de obtê-los puros. Os primeiros estudos foram realizados durante o estágio de pós-doutorado da professora Jaísa F. Soares no LaMM, e utilizaram uma metodologia com maior controle sintético no sistema ferro(III)/cromo(III), $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^R)_2(\text{dpm})_6]$. Estas sínteses tiveram continuidade aqui no Brasil com os alunos de doutorado Pasquale

Totaro (doutorando italiano orientado pela professora Roberta Sessoli que fez um estágio em nosso grupo, supervisionado pela Prof^a Jaísa, no ano de 2012) e a autora desta tese, Kátia C. M. Westrup.

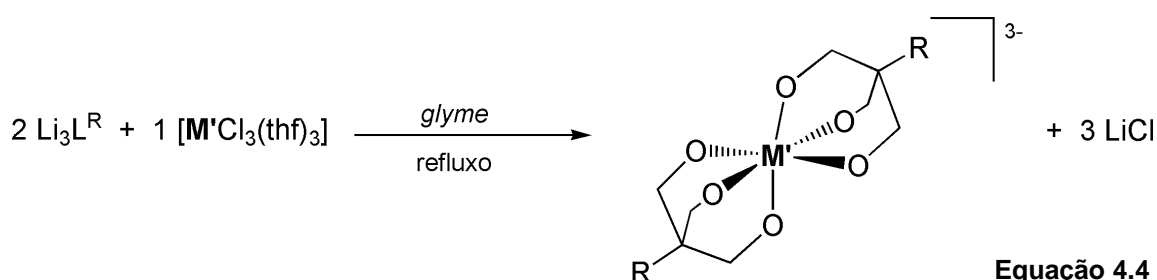
A metodologia adotada pelo nosso grupo divide a síntese em três etapas: a primeira é a desprotonação do álcool tripédico, aqui denominado H_3L^R , por *n*-butil-lítio (Equação 4.3).



Equação 4.3

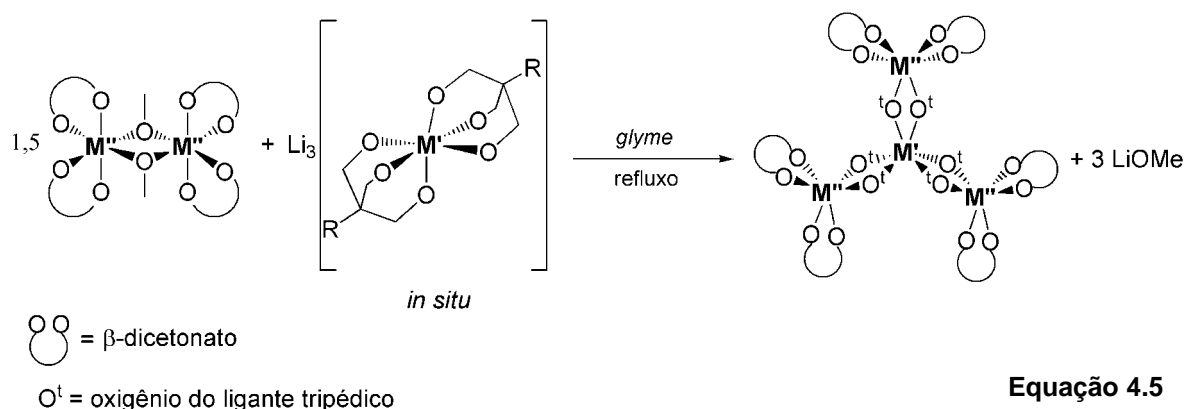
Devido à sensibilidade do alcóxido formado (Li_3L^R) à umidade do ar, este produto não é preparado em grande escala e estocado; ele é sintetizado imediatamente antes da etapa subsequente da síntese.

Este alcóxido de lítio (Li_3L^R) é então utilizado, em uma segunda etapa sintética, na preparação do complexo $\{\text{M}'(\text{L}^R)_2\}^{3-}$, denominado *core*, que consistirá no núcleo do composto tetranuclear de interesse (Equação 4.4). Devido à baixa solubilidade do *core* em solventes apolares ou pouco polares como o 1,2-dimetoxietano (*glyme*), ele é obtido numa suspensão que também contém o subproduto LiCl. Esta suspensão é utilizada *in situ* na etapa seguinte, ou seja, esta etapa não envolve o isolamento nem a purificação do intermediário $\{\text{M}'(\text{L}^R)_2\}^{3-}$.



Equação 4.4

A terceira e última etapa sintética corresponde à reação entre os dois “módulos”: o *core* e um complexo dimérico formulado como $[\text{M}''_2(\text{OMe})_2(\beta\text{-dicetonato})_4]$, na tentativa de formar o agregado neutro, $\text{M}''_3\text{M}'$, com a topologia *star-shaped* (Equação 4.5).

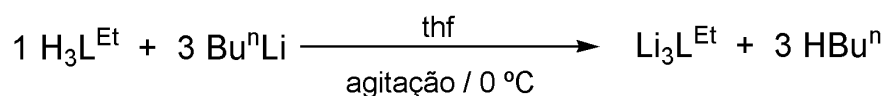


4.1. EXPERIMENTAL

Todas as sínteses realizadas para a obtenção de complexos heterometálicos $[\text{M}^n_3\text{M}'(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ seguiram o mesmo procedimento experimental básico, como descrito acima, e denominado “metodologia padrão”. Desta forma, somente a primeira síntese será descrita detalhadamente (logo abaixo); já para as outras preparações serão especificadas somente as quantidades de reagentes utilizados e de produtos formados.

4.1.1. Síntese do complexo $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$), onde $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}} = 1,1,1\text{-tris(hidroximetil)propano}$ – Metodologia Padrão

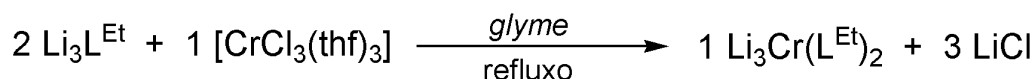
4.1.1.1. Primeira etapa: Síntese do alcóxido de lítio $\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Et}})$



Em um balão de Schlenk de 125 mL contendo 0,183 g (1,36 mmol) do álcool tripédico 1,1,1-tris(hidroximetil)propano ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$) em 30 mL de thf gelado ($0\text{ } ^\circ\text{C}$), foram gotejados 2,6 mL (4,16 mmol) de uma solução de Bu^nLi $1,6 \text{ mol L}^{-1}$. A suspensão esbranquiçada foi mantida em agitação a 0°C durante 5h a fim de promover a desprotonação completa do álcool tripédico. Após este período, um sólido branco foi filtrado e seco sob vácuo. Tal síntese foi quantitativa (praticamente 100% de rendimento). Devido à elevada sensibilidade hidrolítica deste alcóxido, optou-se por

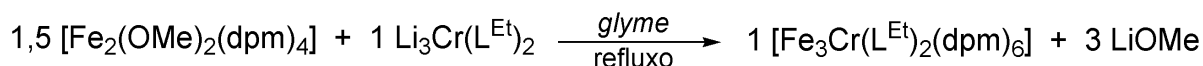
prepará-lo na quantidade necessária para cada síntese e realizar a primeira e a segunda etapas da metodologia no mesmo dia.

4.1.1.2. Segunda etapa: Síntese do core $\{\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2\}^{3-}$



Um balão de Schlenk de 250 mL contendo uma suspensão do alcóxido tripédico de lítio ($\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$, 0,20 g, 1,36 mmol) em 120 mL de glyme foi conectado a um filtro com equalizador de pressão contendo 0,25 g (0,68 mmol) do sólido cristalino púrpura $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$. O sistema foi aquecido sob refluxo a 94 °C por 20 h para que ocorresse a extração lenta do material de partida de cromo(III), o que produziu uma suspensão verde clara contendo um sólido fino levemente acastanhado. O sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e a terceira etapa de síntese foi conduzida *in situ* com esta suspensão do core.

4.1.1.3. Terceira etapa: Reação do core com o dímero de ferro(III), Fe_2dpm



A suspensão verde clara da segunda etapa foi adicionada a uma suspensão laranja do complexo $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ (0,93 g, 1,02 mmol) em 50 mL de glyme. A suspensão laranja resultante foi aquecida sob refluxo, dando origem a uma solução marrom-avermelhada assim que entrou em ebulição, sendo então mantida em refluxo por mais 5 h. Após este período, o aquecimento foi removido e o balão foi mantido em repouso. Após 15 h formou-se uma mistura de cristais castanhos e um sólido fino branco, que foi filtrada e seca a vácuo. O sólido obtido foi extraído com hexano (para a eliminação do sólido branco) e a solução resultante foi evaporada lentamente ao ar. Após alguns dias houve a formação de cristais castanhos avermelhados ($\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$), os quais foram lavados com glyme e secos ao ar.

Uma vez que não se obteve sucesso na cristalização de um novo lote do produto desta síntese a partir do simples resfriamento e da redução de volume da solução-mãe, esta última foi secada totalmente sob vácuo e o sólido castanho

alaranjado obtido foi extraído com hexano. Este extrato também foi evaporado lentamente ao ar, o que resultou numa mistura de cristais castanhos avermelhados e placas alaranjadas. A lavagem desta mistura de sólidos com glyme solubilizou os cristais alaranjados e manteve intactos os cristais castanhos, que foram então secos ao ar. Rendimento total de recristalização da espécie $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$: 0,17 g (16,3 %).

4.1.2. Síntese do complexo $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$), onde $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}} = 1,1,1$ -tris(hidroximetil)propano – Metodologia Padrão

Este procedimento é muito semelhante ao já descrito acima para $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$. Neste caso, foram realizadas sínteses com diferentes tempos de refluxo na etapa de formação do *core* (segunda etapa). As condições de reação e recristalização dos produtos são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Dados das sínteses do complexo $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$)

Reação	t_{refluxo} na 2ª etapa	Modo de recristalização	Cristais
1	20 h	Evaporação aberta ao ar	$\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-1}$
2	20 h	Evaporação aberta ao ar	$\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-2}$
3	40 h	Atmosfera de $\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-3}$
4	40 h	Atmosfera de $\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-4}$
5	40 h	Atmosfera de $\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-5}$ e $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-5b}^*$
6	40 h	Atmosfera de $\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-6}$

* $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-5}$ é a amostra recristalizada, já $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-5b}$ é o produto bruto (sem recristalização) contaminado ainda com o pó claro, provavelmente os sais LiCl e LiOMe .

A Tabela 4.2 apresenta as quantidades de reagentes empregadas nas sínteses **2** e **5**, as quais foram otimizadas para a formação do produto desejado com tempos de refluxo diferentes na formação do *core*. Embora não apresentadas, as quantidades de reagentes empregadas nas demais sínteses foram similares àquelas da Tabela 4.2.

Assim como no sistema $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$, não se obteve sucesso na cristalização de um segundo lote do produto desta síntese a partir do simples resfriamento e da redução de volume da solução-mãe. Por isto, esta última foi secada totalmente sob vácuo e o sólido castanho alaranjado obtido foi novamente extraído com hexano.

Este extrato também foi evaporado lentamente ao ar, o que resultou na formação de placas alaranjadas (**PFeV**).

A utilização do dobro do tempo de reação na 2ª etapa do procedimento (etapa de formação do *core*) fez o rendimento médio de síntese também duplicar de 0,19 g (14,3%) (Reação 2) para 0,38 g (32,2%) (Reação 5).

Tabela 4.2. Quantidades de reagentes empregadas na preparação de **Fe₃VL^{Et}**

Reação*	Etapa	Reagente	Quantidade	t _{refluxo}
2	2ª	Li ₃ L ^{Et}	0,26 g (1,72 mmol)	20 h
		[VCl ₃ (thf) ₃]	0,26 g (0,86 mmol)	
	3ª	[Fe ₂ (OMe) ₂ (dpm) ₄]	1,19 g (1,31 mmol)	5 h
5	2ª	Li ₃ L ^{Et}	0,30 g (1,97 mmol)	40 h
		[VCl ₃ (thf) ₃]	0,36 g (0,98 mmol)	
	3ª	[Fe ₂ (OMe) ₂ (dpm) ₄]	1,33 g (1,46 mmol)	5 h

* Ver numeração da Tabela 4.1.

4.1.3. Tentativa de síntese do [Fe₃V(L^{Et})₂(dpm)₆] utilizando LiOBu^t (Fe₃VL^{Et}-LiOBu^t)

Um balão de Schlenk de 250 mL contendo uma solução do alcóxido LiOBu^t (0,22 g, 2,82 mmol) em 50 mL de thf foi conectado a um filtro com equalizador de pressão contendo 0,26 g (0,70 mmol) do sólido cristalino vermelho [VCl₃(thf)₃]. O sistema foi aquecido sob refluxo a 82 °C por 20 h, produzindo uma solução de cor azul intensa. Depois da mistura de reação retornar à temperatura ambiente, ela recebeu a adição de uma solução incolor do álcool tripédico H₃L^{Et} (0,19 g, 1,41 mmol) em 20 mL de thf. Imediatamente o sistema se tornou uma suspensão fina castanha que ficou em agitação por 5 min e em seguida recebeu a adição de uma suspensão laranja do complexo [Fe₂(OMe)₂(dpm)₄] (0,96 g, 1,05 mmol) em 80 mL de glyme. A suspensão castanho-alaranjada resultante deu origem a uma suspensão castanha escura com reflexos esverdeados ao entrar em ebulição e foi mantida em refluxo por 5 h. Depois disso, a mistura reacional foi colocada em repouso para retornar lentamente à temperatura ambiente. O sistema foi então filtrado, obtendo-se 0,11 g de um sólido verde claro (**Fe₃VL^{Et}-LiOBu^t-1**), o qual foi seco sob vácuo. O líquido-mãe, de tonalidade castanha com reflexos esverdeados, foi resfriado a -20

°C por dois dias, após os quais um segundo lote de sólido verde foi filtrado e seco sob vácuo (0,13 g, $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-LiOBu}^{\text{t}}\text{-2}$). Quantidade em massa de produto esperado / formado: 1,11 g / 0,24 g (considerando os dois sólidos verdes).

Uma vez que não foi possível a obtenção de mais nenhum produto a partir do simples resfriamento e da redução de volume da solução-mãe, esta última foi secada totalmente sob vácuo, obtendo-se 0,69 g de um sólido castanho alaranjado.

4.1.4. Síntese do complexo $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$), onde $\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}} = 1,1,1\text{-tris(hidroximetil)fenilmetano}$ – Metodologia Padrão

Este procedimento é muito semelhante ao já descrito acima para os sistemas com o álcool tripédico $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ (1,1,1-tris(hidroximetil)propano) (seção 4.1.1). As Tabela 4.3 e Tabela 4.4 apresentam informações sobre a estequiometria e as condições de reação.

A primeira etapa de formação do alcóxido tripédico $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Ph}}$ resultou em uma suspensão muito fina, a partir da qual não foi possível filtrar o produto formado. Assim, o solvente (thf) foi totalmente removido e o sólido branco resultante foi ressuspenso em hexano (25 mL) e mantido em agitação durante 15 min. O sistema foi filtrado e o produto de interesse ($\text{Li}_3\text{L}^{\text{Ph}}$) foi seco sob vácuo e utilizado em seguida na segunda etapa.

Tabela 4.3. Quantidades de reagentes e solvente empregadas na síntese de $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$

Reação	Etapa	Reagente	Quantidade
1	2 ^a	$\text{Li}_3\text{L}^{\text{Ph}}$	0,35 g (1,75 mmol)
		$[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$	0,32 g (0,87 mmol)
	3 ^a	$[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$	1,19 g (1,31 mmol)
2	2 ^a	$\text{Li}_3\text{L}^{\text{Ph}}$	0,32 g (1,63 mmol)
		$[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$	0,30 g (0,81 mmol)
	3 ^a	$[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$	1,11 g (1,22 mmol)
3	2 ^a	$\text{Li}_3\text{L}^{\text{Ph}}$	0,44 g (2,20 mmol)
		$[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$	0,41 g (1,10 mmol)
	3 ^a	$[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$	1,25 g (1,37 mmol)

Tabela 4.4. Dados sintéticos da 3ª etapa reacional para as sínteses de $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$

Reação	Tempo de refluxo	Relação molar Fe:V	Produto
1	5 h	3:1	$\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}-1$
2	0,5 h	3:1	$\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}-2$
3	1 h	2,5:1	$\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}-3$

A utilização do ligante tripédico 1,1,1- tris(hidroximetil)fenilmetano resultou no aumento da solubilidade do complexo heterometálico $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ em solventes orgânicos. Por isto, os produtos destas sínteses foram cristalizados diretamente a partir da solução-mãe com abaixamento de temperatura e redução de volume. Rendimento médio da síntese de $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$: 0,22 g (12,0%).

Após o isolamento de todo o material cristalino verde a partir da solução-mãe, esta última foi totalmente seca sob vácuo, resultando em um sólido vermelho-alaranjado.

4.1.5. Tentativa de síntese do complexo “ $\text{Fe}_3\text{Ti}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6$ ” (A)

Nas duas tentativas de síntese realizadas (Tabela 4.5), após a terceira etapa foi obtida uma mistura de sólidos, um na tonalidade alaranjada e outro branco. Após realizadas as primeiras análises neste sólido bruto, o material foi extraído com hexano e a solução resultante foi evaporada ao ar para recristalização do produto alaranjado. A partir do resfriamento da solução-mãe foi obtido um material microcristalino também de coloração alaranjada (produto A).

Tabela 4.5. Quantidades de reagentes e solvente empregadas nas sínteses de A

Reação	Etapa	Solvente	Reagente	Quantidade	Quantidade de matéria
1	Segunda	Glyme	$\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$	0,30 g	2,06 mmol
			$[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$	0,38 g	1,03 mmol
	Terceira		$[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$	1,40 g	1,54 mmol
2	Segunda	Glyme	$\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$	0,20 g	1,32 mmol
			$[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$	0,24 g	0,66 mmol
	Terceira		$[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$	0,90 g	0,99 mmol

4.1.6. Tentativa de síntese “one-pot” do complexo “ $\text{Fe}_3\text{Ti}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6$ ” (A-one-pot)

O procedimento adotado nesta tentativa de síntese é uma adaptação do descrito para $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}_2}$ na referência 2. A uma suspensão fina de coloração alaranjada de $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ (0,90 g, 0,99 mmol) em glyme:metanol (90 mL : 4 mL) foi adicionada uma solução azul de $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ (0,24 g, 0,66 mmol) em metanol (8 mL), o que não mudou significativamente a cor da suspensão. Em seguida foi adicionada a este sistema uma solução do alcóxido tripédico $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$ (0,20 g, 1,32 mmol) em 12 mL de metanol, levando à formação de uma suspensão castanha escura. O sistema foi mantido sob refluxo por 20 min, após os quais o aquecimento foi removido para que o sistema retornasse lentamente à temperatura ambiente. Observou-se então a formação de um pó laranja contaminado com um pó branco (0,30 g), o qual foi filtrado e seco a vácuo. A solução-mãe, de cor alaranjada escura, foi reduzida de volume e resfriada a -20°C . Após alguns dias, 0,079 g de um sólido microcristalino laranja foi isolado por filtração desta solução-mãe, seco a vácuo e guardado ao ar.

A recristalização do primeiro sólido foi realizada após as primeiras análises de caracterização do material bruto; assim, este sólido foi extraído com hexano e a solução foi deixada evaporar lentamente ao ar. Após alguns dias observou-se a formação de cristais alaranjados (produto **A-one-pot**), os quais foram lavados com glyme e secos ao ar. Rendimento parcial de síntese (considerando este produto extraído): 19,2%.

4.1.7. Tentativa de síntese “one-pot” do complexo “ $\text{Ti}_4(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6$ ” (T)

Uma solução azul clara de $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ (0,16 g, 0,44 mmol) em 30 mL de thf foi gotejada por 40 min sobre volume idêntico de uma solução incolor de LiOBu^t (0,21 g, 2,65 mmol) no mesmo solvente. Ao final desta adição, a solução resultante possuía cor verde musgo escura. Em seguida, uma solução incolor de $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ (0,12 g, 0,89 mmol) em thf (20 mL) foi gotejada rapidamente sobre este sistema; ao término da adição nenhuma modificação aparente foi observada. Uma solução azul escura do complexo $[\text{Ti}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ (0,59 g, 0,66 mmol) em thf foi então adicionada à mistura reacional, produzindo uma suspensão fina azul escura que permaneceu em

agitação à temperatura ambiente por 18 h e depois disso foi filtrada para a remoção de uma quantidade muito pequena de um pó claro azulado. A solução mãe foi então dividida em duas frações, sendo que uma delas (**S1**) foi resfriada a -20 °C e a outra (**S2**) foi mantida em refluxo por 3 h antes de ser resfriada na mesma temperatura.

Após redução de volume da solução **S1** e vários dias a -20 °C, houve a precipitação de um pó azul escuro muito similar ao reagente de partida de titânio.

Já a partir da solução **S2**, após redução de volume e resfriamento a -20 °C formaram-se alguns cristais azuis escuros (0,03 g, **T-S21**), os quais foram secos a vácuo. Com o filtrado **S2** foi também feita uma recristalização na *glove-box* por difusão de vapor de glyme (1 volume de **S2**: 3 glyme). Após alguns dias formou-se um novo lote de cristais azuis escuros (**T-S22**, sem quantificação), os quais foram isolados e secos a vácuo.

4.1.8. Síntese do complexo $[\text{Ga}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Et}}$)

Este procedimento é muito semelhante ao já descrito para $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (seção 4.1.1). Todas as reações realizadas para este sistema foram agrupadas em 4 grupos (**Reações 1 a 4**, Tabela 4.6 e Tabela 4.7) de acordo com a semelhança dos resultados.

Nas primeiras sínteses realizadas (representadas pela **Reação 1**), o alcóxido tripédico $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$ foi obtido por desprotonação de $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ com *n*-butil-lítio. Uma vez que estas reações apresentaram alguns problemas que são descritos durante a discussão deste sistema, optou-se por testar LiOBu^t como agente desprotonante (sínteses representadas pela **Reação 2**, Tabela 4.6).

Tabela 4.6. Dados sobre a síntese e a recristalização de $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Et}}$. Todas as recristalizações por difusão de vapor foram conduzidas na glove-box

Reação	Desprotonante do $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$	Modo de recristalização	Produto / rendimento (Esperado / Obtido)
1	<i>n</i> -butil-lítio	A partir da solução-mãe com difusão de metanol	Cristais G1 / não quantificado
2	LiOBu^{t}	Secagem da solução-mãe, dissolução do sólido residual em thf e difusão de vapor com glyme	Cristais $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Et-2}}$ / não quantificado
3	<i>n</i> -butil-lítio	Extração a quente (thf ou hexano) e abaixamento de temperatura / difusão de vapor de glyme no extrato	Cristais $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Et-3}}$ / 1,23 g (100%) / 0,23 g (18,7%) em relação ao produto extraído
4	<i>n</i> -butil-lítio	Extração do primeiro sólido obtido com thf, seguida por difusão de vapor de glyme no extrato	Cristais $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Et-4}}$ / 1,23 g (100%) / 0,34 g (27,64%) com relação ao produto extraído

Tabela 4.7. Quantidades de reagentes empregadas na preparação de $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ em glyme

Reação*	Etapa	Reagente	Quantidade	t_{refluxo}
1	2 ^a	$\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$	0,22 g (1,51 mmol)	48 h
		$[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$	0,28 g (0,76 mmol)	
	3 ^a	$[\text{Ga}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$	1,04 g (1,11 mmol)	5 h
2	2 ^a	$\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$	0,18 g (1,23 mmol)	48 h
		$[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$	0,23 g (0,62 mmol)	
	3 ^a	$[\text{Ga}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$	0,87 g (0,93 mmol)	5 h
3	2 ^a	$\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$	0,23 g (1,51 mmol)	48 h
		$[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$	0,28 g (0,76 mmol)	
	3 ^a	$[\text{Ga}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$	1,04 g (1,11 mmol)	5 h
4	2 ^a	$\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$	0,22 g (1,45 mmol)	72 h
		$[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$	0,28 g (0,76 mmol)	
	3 ^a	$[\text{Ga}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$	1,02 g (1,09 mmol)	5 h

*Ver numeração da Tabela 6.

4.1.9. Síntese do complexo $[\text{Ga}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6] \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ($\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$)

Este procedimento é muito semelhante ao já descrito acima, na seção 4.1.4, para $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$). Neste caso, foram realizadas sínteses com tempos de refluxo diferentes na etapa de formação do agregado M_4 (terceira etapa). Foram também empregadas duas relações molares Ga:V diferentes. A Tabela 4.8 e a Tabela 4.9 apresentam informações sobre a estequiometria e as condições de reação.

Tabela 4.8. Quantidades de reagentes empregadas na síntese de $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ em glyme

Reação	Etapa	Reagente	Quantidade	Produto
1	2 ^a	$\text{Li}_3\text{L}^{\text{Ph}}$	0,23 g (1,14 mmol)	Cristais aciculares castanhos claros
		$[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$	0,21 g (0,57 mmol)	
	3 ^a	$[\text{Ga}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$	0,85 g (0,79 mmol)	$\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}\text{-1}$
2	2 ^a	$\text{Li}_3\text{L}^{\text{Ph}}$	0,35 g (1,76 mmol)	Microcristais verdes claros
		$[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$	0,33 g (0,88 mmol)	
	3 ^a	$[\text{Ga}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$	1,06 g (0,99 mmol)	$\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}\text{-2}$

Tabela 4.9. Dados sintéticos da 3^a etapa reacional para as sínteses de $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$

Reação	Tempo de refluxo	Relação molar Fe:V	Rendimento (Esperado / Obtido)
1	2 h 30 min	2,9:1	1,04 g (100%) / 0,13 g (12,5%)
2	1 h	2,4:1	1,59 g (100%) / 0,11 g (6,9%)

A utilização do ligante tripédico 1,1,1- tris(hidroximetil)fenilmetano resultou no aumento da solubilidade do complexo heterometálico $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ em solventes orgânicos. Por isto, os produtos destas sínteses foram cristalizados diretamente a partir da solução-mãe com abaixamento de temperatura e redução de volume. Por este motivo também, a quantidade de produto isolado nas sínteses com $\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}}$ foi geralmente mais baixo do que quando $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ foi empregado, o que se reflete nos rendimentos de reação.

4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1. Primeiro sistema estudado, com $M' = Cr^{III}$ e $M'' = Fe^{III}$

Os primeiros sistemas tetranucleares investigados no presente trabalho contêm o íon cromo(III) no centro do complexo tipo *star-shaped* (M'), o íon ferro(III) nas regiões periféricas (M'') e o β -dicetonato 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadionato (dpm^-). O pré-ligante Hdpm é também denominado dipivaloilmetano. Os objetivos originais do desenvolvimento desta nova metodologia sintética eram (i) otimizar a preparação do *core*, para que ele pudesse ser empregado como material de partida para a combinação com uma variedade de íons metálicos periféricos de interesse e (ii) minimizar (ou se possível impedir) a distribuição aleatória de M' e M'' entre as posições periféricas e central dos agregados M''_3M' , um processo que pode ocorrer durante a formação de complexos heterometálicos. A escolha do íon cromo(III) para a posição central do complexo de interesse deveu-se à inércia muito bem conhecida deste íon metálico frente a reações de substituição de ligantes. Assim, esperava-se que unidades $\{Cr(L^R)_2\}^{3-}$ fossem formadas e apresentassem estabilidade cinética considerável a fim de evitar a troca deste íon metálico por ferro(III) no centro do complexo.

Os resultados obtidos para os sistemas $[Fe_3Cr(L^{Et})_2(dpm)_6]$ (**Fe₃CrL^{Et}**) e $[Fe_3Cr(L^{Ph})_2(dpm)_6]$ (**Fe₃CrL^{Ph}**), este último sintetizado por Pasquale Totaro durante o seu estágio no Brasil, foram publicados recentemente.⁶³ O controle sintético atingido nos dois sistemas foi bastante promissor e levou à obtenção de complexos heterometálicos puros química- e magneticamente (proporção Fe:Cr de 3:1), com Cr^{III} posicionado exclusivamente no sítio central do agregado tetranuclear.

A reação entre o *core* (formado previamente na reação entre $[CrCl_3(thf)_3]$ e Li_3L^{Et}) e o dímero $[Fe_2(OMe)_2(dpm)_4]$ (**Fe₂dpm**) formou uma mistura de produtos, ou seja, microcristais castanho-avermelhados contaminados com um pó claro - provavelmente LiCl e LiOMe, que são subprodutos da reação. A separação e limpeza dos cristais de interesse só foram possíveis pela extração da mistura com hexano seco, seguida de recristalização à temperatura ambiente por evaporação lenta ao ar da solução castanha-avermelhada, o que produziu os cristais de **Fe₃CrL^{Et}**. Estes últimos se mostraram estáveis no estado sólido quando expostos ao ar. Estes cristais são solúveis em solventes de baixa polaridade como hexano e

tolueno e insolúveis em glyme, thf e solventes mais polares. Os resultados da análise elementar (teores de carbono e hidrogênio) e dosagem de metal nestes cristais foram compatíveis com a formulação do complexo de interesse, $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (Tabela 4.10).

Tabela 4.10. Resultados da análise elementar e dosagem de metal para $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$

Teores (% m/m)	C	H	Fe	Cr
Calculados para $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$	59,24	8,67	10,59	3,29
Obtidos para $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$	59,05	8,70	10,71	3,32

A Figura 4.1 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ bem como o do complexo precursor de ferro, $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$, ambos pulverizados em KBr. A Tabela 4.11 apresenta uma atribuição tentativa das principais bandas presentes nos espectros destes compostos.

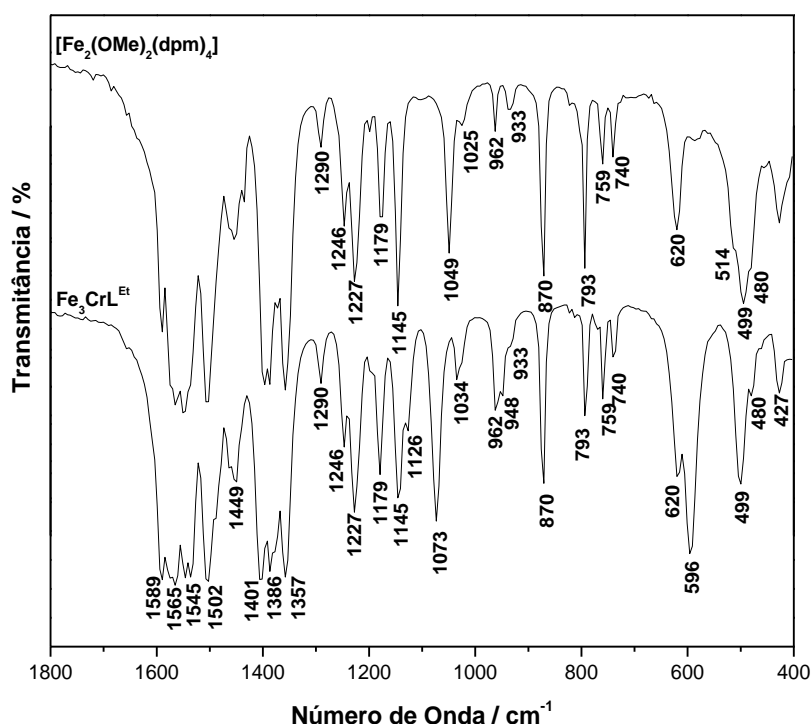


Figura 4.1. (a) Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ e $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ (Fe_2dpm), pulverizados em KBr na região de 1800 a 400 cm^{-1} .

O espectro da espécie $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ é bastante similar ao do reagente de partida Fe_2dpm , diferenciando-se principalmente em duas regiões que são diagnósticas da formação do arcabouço *star-shaped*. A primeira modificação consiste no

deslocamento da banda em 1049 cm^{-1} , característica do estiramento C–O do ligante metóxido em ponte, e no surgimento de uma banda em 1073 cm^{-1} relativa ao estiramento C–O do ligante tripédico. A segunda diferença está no aparecimento de uma banda em 596 cm^{-1} , atribuída tentativamente a vibrações $\nu(\text{Cr}-\text{O}^t)$, onde O^t = oxigênio do ligante tripédico. Já a banda em 514 cm^{-1} no espectro do dímero, atribuída tentativamente a vibrações $\nu(\text{Fe}-\text{O}_{\text{metóxido}})$, não está presente no espectro do **Fe₃CrL^{Et}**. Bandas de absorção características do ligante β -dicetonato (dpm^-) podem ser observadas na região entre 1100 e 1600 cm^{-1} e de $\nu(\text{M}-\text{O})_{\text{dicetonato}}$ abaixo de 500 cm^{-1} .

Tabela 4.11. Absorções características dos compostos **Fe₃CrL^{Et}** e do precursor **Fe₂dpm** na região do infravermelho. Valores expressos em cm^{-1}

Atribuição tentativa ^{35,52}	Fe₃CrL^{Et}	Fe₂dpm
$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{C})$	1589, 1565, 1545	1598, 1574, 1550
$\nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$	1507, 1449	1502, 1459
$\delta(\text{CH}_3)$	1401, 1357	1391, 1357
$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$	1290	1290
$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	1179, 1145	1179, 1145
$\nu(\text{C}-\text{O}$ do álcool tripédico)	1073	–
$\nu(\text{C}-\text{O}$ do OMe)	–	1049
$\nu(\text{M}-\text{O}-\text{M})$	870	870
$\pi(\text{CH})$	793	793
Deformação do anel + $\nu(\text{M}-\text{O})$	620	615
$\nu(\text{Cr}-\text{O})_{\text{tripédico}}$	596	–
$\nu(\text{Fe}-\text{O})_{\text{metóxido}} + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	–	514
$\nu(\text{Fe}-\text{O})_{\beta\text{-dicetonato}}$	499, 480	499, 480
Deformação do anel quelato (β -dicetonato)	427	427

A topologia desejada do complexo **Fe₃CrL^{Et}** foi confirmada por difratometria de raios X à temperatura ambiente através da análise dos respectivos monocristais como pode ser observado na Figura 4.2. Os dados cristalográficos e de refinamento da estrutura deste complexo são apresentados na Tabela 4.12, enquanto os ângulos e os comprimentos de ligação selecionados estão listados na Tabela 4.13.

Os cristais **Fe₃CrL^{Et}** difratam fracamente, particularmente em ângulos elevados, e tal resultado provavelmente está relacionado com os efeitos de desordem cristalográfica apresentados pelo átomo de carbono da metila do grupo R, C15, o qual se encontra desordenado em três posições equivalentes (fator de

ocupação 0,333), relacionadas entre si por um eixo C_3 . Além disso, a desordem posicional dos átomos dos carbonos C8, C9 e C10 do ligante β -dicetonato leva à observação de elipsoides térmicos alongados, o que se relaciona também com o fato da coleta de dados ter sido realizada em temperatura próxima à ambiente, 293(2) K. O complexo cristaliza em um grupo espacial de simetria alta (sistema trigonal, grupo espacial $R\bar{3}c:h$) com seis moléculas em cada cela unitária, similar ao observado para o complexo homometálico $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{Me}})_2(\text{dpm})_6]$ (**Fe₄L^{Me}**, onde Me = metila), este já descrito na literatura²⁸, e apresenta uma simetria cristalográfica D_3 . A coleta de dados e a resolução da estrutura deste composto foram realizadas pelo Prof. Dr. Davi Fernando Back, da Universidade Federal de Santa Maria.

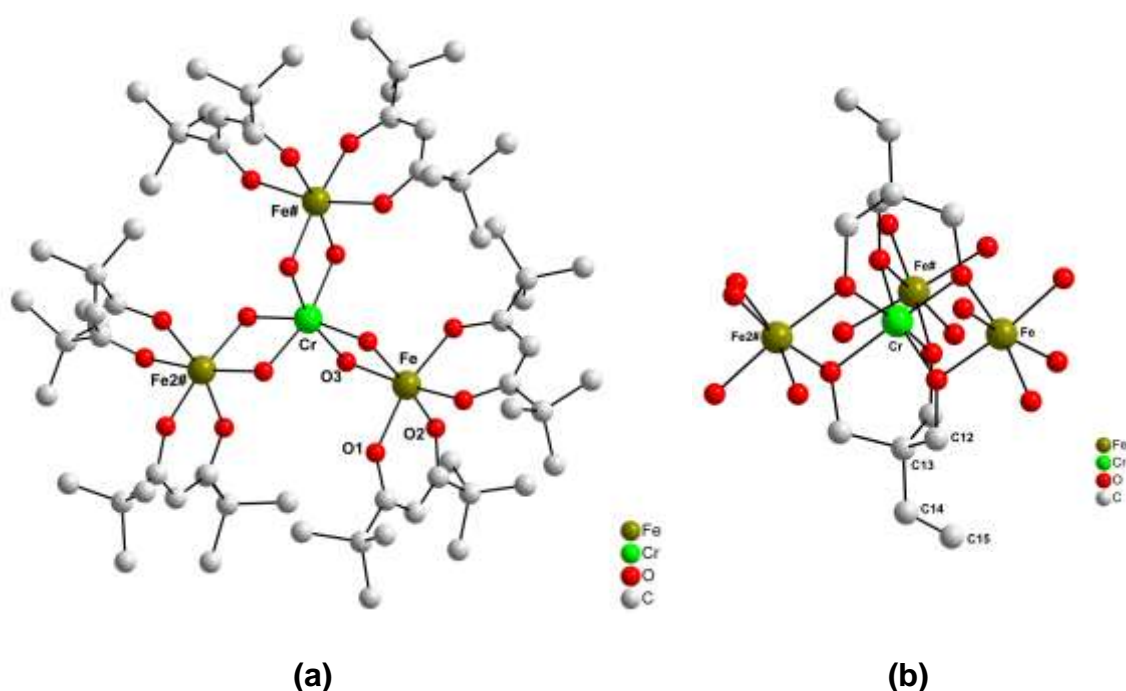


Figura 4.2. Representações da estrutura molecular de $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (**Fe₃CrL^{Et}**) **(a)** Visão total da molécula sem os ligantes tripédicos coordenados ao átomo central de cromo(III) e **(b)** ênfase na esfera de coordenação do átomo central, mostrando a associação aos ligantes tripédicos (*core*) e as pontes com os centros metálicos periféricos. Em **(b)**, os átomos de C e H dos ligantes β -dicetonatos não são mostrados. O carbono C15 é igualmente desordenado em três posições equivalentes ao redor do eixo C_3 .

A estrutura de **Fe₃CrL^{Et}** compreende um átomo metálico central (Cr^{III}) hexacoordenado a dois ligantes tripédicos $(\text{L}^{\text{Et}})^{3-}$, sendo que estes apresentam um modo de coordenação facial (Figura 4.2b). Cada dois átomos de oxigênio destes ligantes encontram-se coordenados (em ponte) também a um íon ferro(III) adjacente, gerando o arranjo triangular dos íons metálicos periféricos (Figura 4.2a).

Dois ligantes β -dicetonatos (dpm^-) completam a esfera de coordenação de cada centro de ferro(III) e levam a um ambiente octaédrico distorcido para estes íons.

Tabela 4.12. Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura do complexo $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$)

Fórmula unitária	$\text{C}_{78}\text{H}_{136}\text{Fe}_3\text{O}_{18}\text{Cr}$	
Massa molar (g mol^{-1})	1581,42	
Dimensões do cristal (mm)	0,443 x 0,371 x 0,196	
Temperatura de coleta dos dados (K)	293(2)	
Comprimento da onda de radiação (Å)	0,71073 (Mo, K_α)	
Sistema cristalino	Trigonal	
Grupo espacial	$R\text{-}3c:h$	
Parâmetros reticulares	$a = 16,4250(5)$ Å	$\alpha = 90$
	$b = 16,4250(5)$ Å	$\beta = 90$
	$c = 58,768(3)$ Å	$\gamma = 120$
Volume da cela unitária (Å ³)	13730,5(8)	
Número de fórmulas unitárias na cela, Z	6	
Densidade calculada (Mg m^{-3})	1,148	
Coeficiente de absorção (mm^{-1})	0,639	
$F(000)$	5100	
Faixa de coleta de dados (ângulo θ°)	1,59 a 26,82	
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-20 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 20, -67 \leq l \leq 74$	
Número de reflexões coletadas	56495	
Número de reflexões independentes	3222 [$R_{\text{int}} = 0,0737$]	
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma(I)$)	1459	
Número de parâmetros refinados em F^2	154	
Goodness-of-fit em F^2	1,020	
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,281 e -0,177 e Å ⁻³	
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0660, wR_2 = 0,1704$	
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,1411, wR_2 = 0,2245$	

*Calculado de acordo com a definição do programa SHELXS-2013;³² Coleta de dados e resolução da estrutura - Pacote WinGX;³⁴ Refinamento - SHELXL – 2013;^{32b,33} Diagramas-ORTEP-3 para Windows.³⁴

Tabela 4.13. Parâmetros geométricos selecionados para $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$)

<i>Distâncias / Å</i>		<i>(Fe₃CrL^{Et})</i>
$\text{M}_{\text{central}} \cdots \text{M}_{\text{periférico}}$	$\text{Cr} \cdots \text{Fe}$	3,023
$\text{M}_{\text{periférico}} \cdots \text{M}_{\text{periférico}}$	$\text{Fe} \cdots \text{Fe}$	5,237
$\text{M}_{\text{central}} - \text{O}_{\text{tripédico}}$	$\text{Cr} - \text{O}3$	1,949(3)
$\text{M}_{\text{periférico}} - \text{O}_{\text{tripédico}}$	$\text{Fe} - \text{O}3$	1,963(3)
$\text{M}_{\text{periférico}} - \text{O}_{\text{dicetonato}}$	$\text{Fe} - \text{O}1$	1,996(3)
	$\text{Fe} - \text{O}2$	1,986(4)
<i>Ângulos / °</i>		
$\text{M}_{\text{periférico}} \cdots \text{M}_{\text{central}} \cdots \text{M}_{\text{periférico}}$	$\text{Fe} \cdots \text{Cr} \cdots \text{Fe}$	120,00
$\text{M}_{\text{periférico}} \cdots \text{M}_{\text{periférico}} \cdots \text{M}_{\text{periférico}}$	$\text{Fe} \cdots \text{Fe} \cdots \text{Fe}$	60,00
$\text{O}_{\text{tripédico}} - \text{M}_{\text{central}} - \text{O}_{\text{tripédico}}$	$\text{O}(3)\#1 - \text{Cr} - \text{O}(3)$	79,13(17)
	$\text{O}(3)\#1 - \text{Cr} - \text{O}(3)\#3$	90,80(11)
	$\text{O}(3)\#1 - \text{Cr} - \text{O}(3)\#4$	101,46(17)
	$\text{O}(3)\#1 - \text{Cr} - \text{O}(3)\#5$	164,14(18)
$\text{M}_{\text{central}} - \text{O}_{\text{tripédico}} - \text{M}_{\text{periférico}}$	$\text{Cr} - \text{O}(3) - \text{Fe}$	101,20(12)
$\text{O}_{\text{tripédico}} - \text{M}_{\text{periférico}} - \text{O}_{\text{dicetonato}}$	$\text{O}(3) - \text{Fe} - \text{O}(1)$	97,36(14)
	$\text{O}(3) - \text{Fe} - \text{O}(1)\#1$	93,50(13)
	$\text{O}(3) - \text{Fe} - \text{O}(2)$	92,58(13)
	$\text{O}(3) - \text{Fe} - \text{O}(2)\#1$	170,93(14)
$\text{O}_{\text{tripédico}} - \text{M}_{\text{periférico}} - \text{O}_{\text{tripédico}}$	$\text{O}(3)\#1 - \text{Fe} - \text{O}(3)$	78,46(16)
$\text{O}_{\text{dicetonato}} - \text{M}_{\text{periférico}} - \text{O}_{\text{dicetonato}}$	$\text{O}(1) - \text{Fe} - \text{O}(1)\#1$	166,0(2)
	$\text{O}(2)\#1 - \text{Fe} - \text{O}(2)$	96,4(2)
	$\text{O}(2)\#1 - \text{Fe} - \text{O}(1)\#1$	86,19(15)
	$\text{O}(2)\#1 - \text{Fe} - \text{O}(1)$	84,47(15)

A Tabela 4.14 apresenta uma comparação de dados estruturais selecionados para os complexos $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$, os quais foram sintetizados pela metodologia em três etapas, com outras estruturas tipo *star-shaped* ($\text{M}''_3\text{M}'\text{L}^{\text{R}}$) reportadas na literatura e sintetizadas por outras metodologias.^{28,30,63-65}

Tabela 4.14. Comparação de dimensões moleculares selecionadas para os complexos $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$, sintetizados pela rota sintética em três etapas, com outras estruturas do tipo *star-shaped* ($\text{M}''_3\text{M}'\text{L}^{\text{R}}$) reportadas na literatura. As temperaturas de coleta de dados estão entre parênteses

Distâncias / Å em complexos $\text{M}''_3\text{M}'\text{L}^{\text{R}}$ (a)	$\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ (293 K)	$\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$ (b)	$\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}_2}$ (c)	$\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{L}}^{\text{R}}$ (d)	$\text{Fe}_3\text{FeL}^{\text{Me}}$ (e)	$\text{Cr}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ (f)
	(293 K)	(293 K)	(120 K)	(120 K)	(100 K)	(100 K)
$\text{M}_{\text{central}}-\text{O}_{\text{tripédico}}$ (média)	1,949(3)	1,952(2)	1,9634(14)	1,958(3)	1,9810(12)	1,954(3)
$\text{M}_{\text{periférico}}-\text{O}_{\text{tripédico}}$ (média)	1,963(3)	1,978(2)	1,9835(14)	1,979(2)	1,9639(12)	1,973(3)
$\text{M}_{\text{periférico}}-\text{O}_{\text{dicetona}}$ (média)	1,996(3)	1,998(3)	2,0051(15)	2,001(2)	1,9993(13)	—
$\text{M}_{\text{central}}\cdots\text{C}_{\text{central}}$ (g)	2,986	3,015	3,027	3,004	3,026	2,951
$\text{M}_{\text{central}}\cdots\text{M}_{\text{periférico}}$	3,023	3,021	3,043	3,012	3,086	3,039
$\text{M}_{\text{periférico}}\cdots\text{M}_{\text{periférico}}$	5,237	5,232	5,324	5,216	5,345	5,262
Ângulo do passo da hélice / ° (g)	63,4	63,3	64,4	62,2	70,8	60,2
Grupo espacial	$R\text{-}3c:h$ (trigonal)	$C2/c$ (monoclínico)	$C2/c$ (monoclínico)	$C2/c$ (monoclínico)	$R\text{-}3c:h$ (trigonal)	$P\text{-}1$ (trigonal)

(a) $\text{M}'' = \text{M}_{\text{periférico}}$ e $\text{M}' = \text{M}_{\text{central}}$;

(b) Complexo $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6]$ (Ph = fenila) sintetizado por Pasquale Totaro usando a metodologia em três etapas, referência 63;

(c) Complexo $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6]$ (Ph = fenila) obtido por uma reação *one-pot* com proporção de 16 % e 84 % das espécies $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Ph}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$, respectivamente, referência 30;

(d) $\text{L}'' = \text{H}_3\text{L} = 11\text{-(tioacetil)-2,2-bis-(hidroximetil)undecan-1-ol}$, referência 64. Os cristais deste composto também apresentam uma proporção de 16:84 % das espécies $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Ph}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$;

(e) referência 28;

(f) $[\text{Cr}_4(\text{L}^{\text{Et}})_2(2,2'\text{-bipy})_3\text{Cl}_6]$, referência 65;

(g) $\text{C}_{\text{central}}$ = átomo de carbono central no ligante tripédico, $[\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3]^{3-}$;

(h) Ângulo diédrico médio entre os planos definidos pelas unidades $\text{M}_{\text{central}}(\text{O})_2\text{M}_{\text{periférico}}$.

Os complexos heteronucleares $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}2}$ (sintetizado por reações *one-pot*²⁸ com proporção de 16 % e 84 % das espécies $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Ph}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$, respectivamente) e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{''}}$ ($[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{''}})_2(\text{dpm})_6]$, onde $\text{H}_3\text{L}^{\text{''}} = 11$ -(tioacetil)-2,2-bis-(hidroximetil)undecan-1-ol, que também contém aproximadamente 16% da espécie $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{''}}$ cocrystalizada) são isoestruturais aos complexos sintetizados pela síntese modular deste trabalho. Uma vez que estes sólidos cristalinos contêm duas espécies químicas cocrystalizadas, as dimensões moleculares reportadas são uma média entre os dois tipos de *core* diferentes. Já o composto $\text{Cr}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ ($[\text{Cr}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2(2,2'\text{-bipy})_3\text{Cl}_6]$)⁶⁵ é uma espécie homometálica de cromo(III) com três ligantes distintos, 2,2'-bipiridina, cloreto e alcóxido, coordenados aos centros metálicos periféricos. Apesar disto, espera-se que a geometria da estrutura central deste complexo seja comparável ao do $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$, uma vez que o alcóxido tripédico é o mesmo, $(\text{L}^{\text{Et}})^{3-}$.

Observa-se pelos dados da Tabela 4.14 que, mesmo com a coleta de dados nos complexos $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$ sendo realizada em temperatura maior (293 K), as distâncias ao redor dos íons metálicos nestes compostos ainda são menores do que aquelas da espécie $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}2}$ (120 K). O mesmo pode ser dito quando se compara $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{''}}$, considerando-se que, em ambos os casos, os grupos R são cadeias de hidrocarbonetos alifáticos. Por outro lado, as distâncias observadas nas moléculas sintetizadas no presente trabalho, $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$, aproximam-se dos valores relatados para o composto homometálico de cromo(III), $\text{Cr}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$. Estes dados estruturais reforçam os resultados da dosagem de metal obtidos para $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$ (relação 3Fe:1Cr) e indicam que o íon cromo(III) está na posição central nestes complexos. Uma vez que o raio iônico do ferro(III) (0,67 Å) é maior do que o do cromo(III) (0,645 Å),⁵⁴ espera-se que, nos compostos onde ocorra cocrystalização de espécies Fe_3Cr e Fe_3Fe , a média das distâncias ao redor do íon metálico central (M') seja maior. Isto é mais evidente quando observamos os dados do composto homometálico de ferro(III), $\text{Fe}_3\text{FeL}^{\text{Me}}$, onde estas distâncias são maiores do que nos outros complexos (Tabela 4.14). O mesmo se observa para os ângulos de passo da hélice (*helical pitch angle*) os quais são significativamente menores para espécies contendo o íon cromo(III) no centro do complexo (60–64,5°)^{30,64,65} do que o registrado para a espécie $\text{Fe}_3\text{FeL}^{\text{Me}}$ e análogos.²⁸

Soluções do complexo $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ em benzeno deuterado foram acompanhadas no tempo por espectroscopia de RMN de ^1H a 303 K. Apesar do

paramagnetismo das espécies químicas envolvidas, as análises por RMN de ^1H são muito úteis para a identificação dos sítios de coordenação ocupados pelos diferentes íons metálicos em complexos *star-shaped*. Como já discutido no Capítulo 3, os hidrogênios das *terc*-butilas do β -dicetonato (dpm^-) podem servir como sondas para a estimativa da densidade eletrônica de spin (relativa ao elétron desemparelhado) deslocalizada sobre os ligantes.

Os estudos revelaram que o complexo $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ é estável em solução nesta temperatura e apresenta um sinal alargado para os hidrogênios das *terc*-butilas em 11,13 ppm (Figura 4.3). Estes resultados são compatíveis com os descritos na literatura para espécies $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$ e $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Ph}}$ sintetizadas pela metodologia *one-pot*.³⁰ O sinal em 11,13 ppm encontra-se levemente deslocado para uma frequência mais baixa do que o registrado para $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ (12,9 ppm) devido à natureza ferrimagnética do complexo tetranuclear. Quando o ligante dpm^- coordena-se ao íon cromo(III), o deslocamento químico destes hidrogênios é normalmente registrado em frequência bem mais baixa (2,5 ppm para $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$, por exemplo). Assim, a posição do sinal de ressonância em 11,13 ppm observada no espectro de $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ é uma forte evidência de que o íon Cr^{III} encontra-se na posição central da estrutura molecular, coordenado aos dois ligantes tripédicos e não aos dicetonatos, o que foi corroborado pelas medidas de susceptibilidade magnética e de RPE que são descritas a seguir.

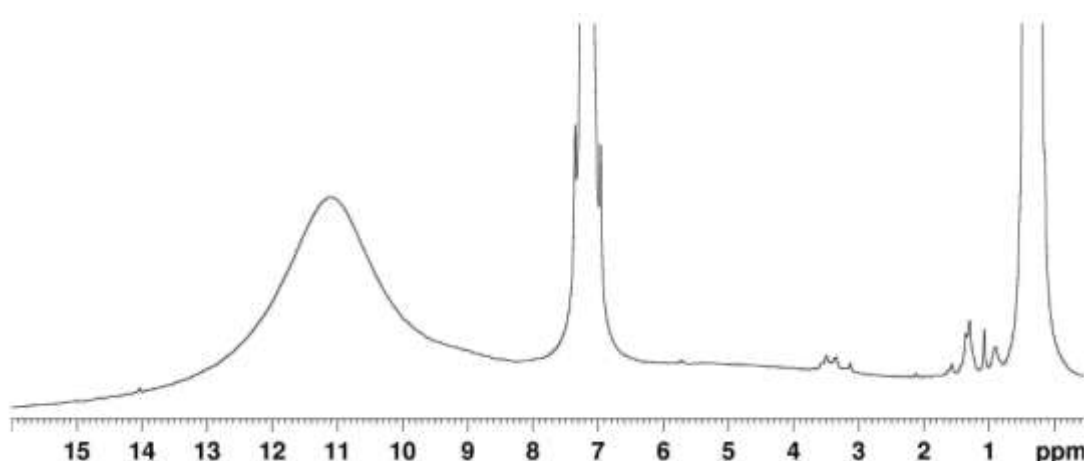


Figura 4.3. Espectro de RMN de ^1H (400,13 MHz) registrado a 303 K para uma solução recém-preparada de $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ em C_6H_6 ($2,5 \text{ mmol L}^{-1}$).

Ainda na Figura 4.3 é observado um sinal em 0,29 ppm, o qual é atribuído aos hidrogênios de grupos alquila na graxa de silicone utilizada nas conexões das

vidrarias de Schlenk. O sinal em 1,07 ppm é devido aos hidrogênios dos grupos *terc*-butila da molécula de Hdpm livre. Já os outros sinais entre 0,8 e 3,7 ppm devem-se a impurezas no solvente deuterado.

O hidrogênio metínico de cada ligante β -dicetonato é observado como um sinal alargado e fraco em -11,0 ppm (Figura 4.4). Dois sinais alargados em 43,2 e 50,3 ppm com uma proporção de área de 3:2 são atribuídos tentativamente aos hidrogênios da etila do ligante tripédico $(L^{Et})^{3-}$, $[CH_3CH_2C(CH_2O)_3]^{3-}$ (Figura 4.4).

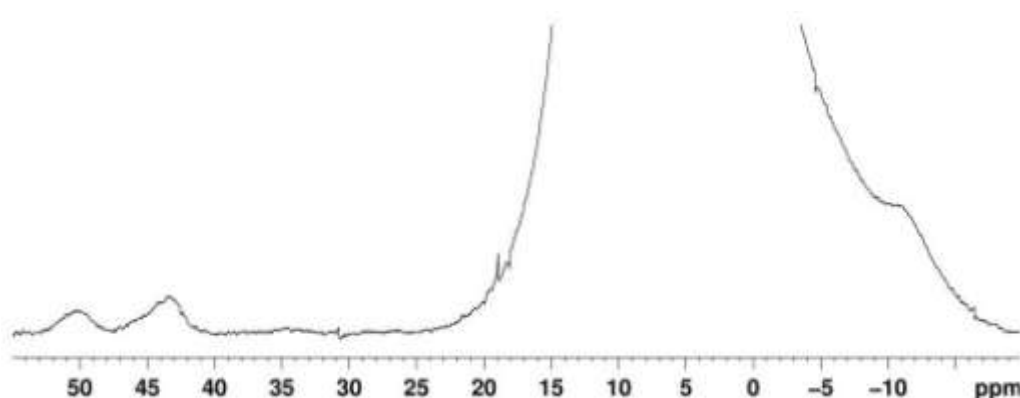


Figura 4.4. Ampliação vertical do espectro de RMN de 1H (400,13 MHz) registrado a 303 K para uma solução recém-preparada de Fe_3CrL^{Et} em C_6H_6 ($2,5 \text{ mmol L}^{-1}$).

Estudos de estabilidade foram conduzidos com uma solução do complexo Fe_3CrL^{Et} em C_6D_6 mantida em um tubo fechado durante duas semanas à temperatura ambiente. A amostra foi analisada assim que preparada e após 4, 8 e 15 dias sem nenhum sinal de precipitação. As mudanças espectrais foram muito pequenas, provavelmente devido à inércia química do íon metálico cromo(III) presente neste complexo. Observou-se somente um pequeno aumento na intensidade do sinal relativo aos hidrogênios das *terc*-butilas na molécula de Hdpm livre, além do aparecimento gradual de um sinal em 0,44 ppm, relativo a traços de água absorvida da atmosfera durante este período de análise.

As medidas de susceptibilidade magnética e as análises por RPE destes complexos tetranucleares são muito informativas, pois, além de avaliarem a magnitude das interações magnéticas entre os íons metálicos nos compostos, conseguem também identificar e quantificar a presença de contaminações paramagnéticas. Assim, cristais de Fe_3CrL^{Et} foram analisados por estas técnicas a fim de se avaliar a sua pureza do ponto de vista magnético, ou seja, se haveria ou

não cocrystalização de espécies paramagnéticas do tipo $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$. Desta forma seria possível comprovar a eficiência da rota sintética em três etapas.

A dependência do valor do produto χT (susceptibilidade magnética molar multiplicada pela temperatura) com a temperatura para o complexo $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ é apresentada na Figura 4.5. Neste gráfico é possível observar que o valor de χT de $12,93 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ registrado à temperatura ambiente é levemente menor do que o esperado para uma espécie com três íons Fe^{III} ($S = 5/2$) e um íon Cr^{III} ($S = 3/2$) desacoplados magneticamente ($\chi T = 15 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $g = 2$). Este resultado sugere a presença de alguma interação antiferromagnética já em temperaturas elevadas. Com o abaixamento da temperatura, o que se observa é a diminuição gradual dos valores de χT , que atingem um mínimo em 100 K de $12,07 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$. A partir desta temperatura, ocorre um aumento abrupto de χT , que atinge um valor máximo de $19,84 \text{ emu K mol}^{-1}$ a 9 K. Este comportamento é típico de arranjos ferrimagnéticos de spins eletrônicos em compostos com um elevado valor de S no estado fundamental.

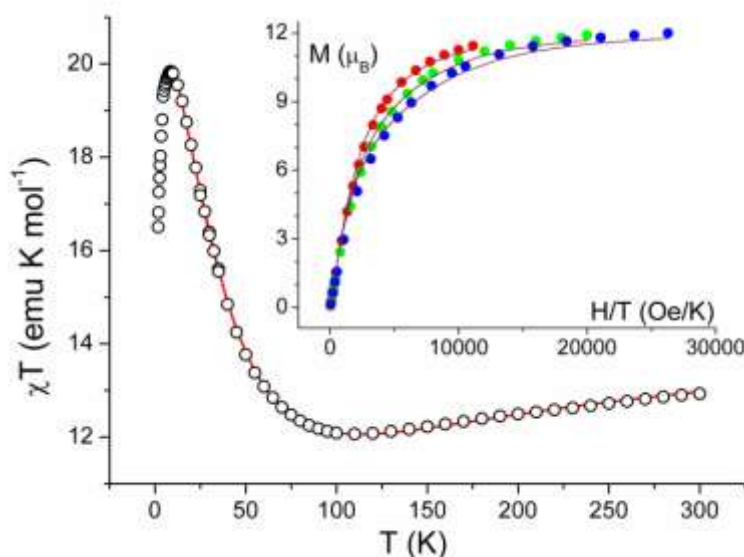


Figura 4.5. Dependência do valor do produto $\chi_M T$ (susceptibilidade magnética molar multiplicada pela temperatura) com a temperatura para $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$. O inserto mostra a variação da magnetização vs H/T em 1,9 (linha azul), 2,5 (linha verde) e 4,5 K (linha vermelha).

O valor máximo de $19,84 \text{ emu K mol}^{-1}$ registrado para $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ na Figura 4.5 é significativamente mais alto do que o esperado para uma espécie “ Fe_4 ” ($15,0 \text{ emu K mol}^{-1}$ para $S = 5$) e é bastante próximo do valor calculado para um sistema com $S = 6$ no estado fundamental ($21,0 \text{ emu K mol}^{-1}$ para $g = 2$), dando suporte adicional à

formação da espécie heterometálica desejada contendo somente o íon cromo(III) no centro da estrutura. A diminuição no valor de χT nas temperaturas mais baixas, observada em todas as curvas registradas para complexos *star-shaped*, tem sido atribuída a efeitos de desdobramento de campo zero no estado fundamental e/ou a interações antiferromagnéticas intermoleculares no estado sólido.^{26,28} O inserto da Figura 4.5 apresenta curvas de magnetização versus campo aplicado (M vs. H) nas temperaturas de 1,9, 2,5 e 4,5 K.

Os dados da Figura 4.5 foram reproduzidos teoricamente assumindo-se o seguinte formato do Hamiltoniano de troca, em que os subscritos Fe, Fe' e Fe'' referem-se aos átomos de ferro relacionados por simetria:⁶³

$$\hat{H} = J\hat{S}_{Cr} \cdot (\hat{S}_{Fe} + \hat{S}_{Fe'} + \hat{S}_{Fe''}) + J'(\hat{S}_{Fe} \cdot \hat{S}_{Fe'} + \hat{S}_{Fe'} \cdot \hat{S}_{Fe''} + \hat{S}_{Fe} \cdot \hat{S}_{Fe''})$$

Os parâmetros de Hamiltoniano de spin extraídos a partir do tratamento de dados experimentais de **Fe₃CrL^{Et}** são apresentados na Tabela 4.15, juntamente com os registrados para espécies **Fe₄L^R** e **Fe₃CrL^{Ph2}** (16% Fe₄ e 84% Fe₃Cr). Neste último, os valores para a espécie **Fe₃Cr** pura foram obtidos após a correção dos dados experimentais para os 16% de contribuição de **Fe₄L^R**, esta última avaliada com base em valores de susceptibilidade magnética já disponíveis na literatura para o tetrâmero homometálico. Observa-se que os valores da constante de troca *J* em **Fe₃CrL^{Et}** e **Fe₃CrL^{Ph}** são inferiores aos determinados para espécies **Fe₄**, porém se aproximam do obtido para o complexo **Fe₃CrL^{Ph2}** na solução sólida.³⁰

Tabela 4.15. Valores dos parâmetros do Hamiltoniano de spin extraídos a partir do tratamento de dados experimentais para **Fe₃CrL^{Et}**, **Fe₃CrL^{Ph2}**,⁽³⁰⁾ e complexos **Fe₄L^R**.⁽²⁸⁾

Complexo	S	<i>J</i> / cm ⁻¹	<i>J</i> ' / cm ⁻¹	g	<i>D</i> / cm ⁻¹
Fe₃CrL^{Et}	6	13,4(4)	-0,40(18)	1,97(1)	-0,20(8)
Fe₃CrL^{Ph}, *	6	13,5(9)	-0,19(38)	2,04(2)	-0,17(9)
Fe₃CrL^{Ph2}, **	6	12,52(7)	-0,25(2)	1,9744(13)	-0,175(3)
Fe₄L^{Me} (66)	5	16,51(8)	-0,62(8)	2,00	-0,445
Fe₄L^{Ph} (67)	5	16,37(12)	0,29(11)	ND ^{***}	-0,421

* Complexo sintetizado por Pasquale Totaro pela rota em três etapas, ref. 63; ** Os cristais **Fe₃CrL^{Ph2}** possuem 16% Fe₄ e 84% Fe₃Cr, ref. 30; *** ND = Não disponível.

Os dados de susceptibilidade AC são muito informativos no estudo de magnetos de uma molécula, pois fornecem os valores da barreira de energia para a inversão da magnetização do SMM (relaxação magnética) e da temperatura de bloqueio da magnetização neste processo ($\tau = \tau_0 \exp (\Delta E / \kappa T$, Figura 1.6). Se o campo magnético aplicado durante a análise oscila, a susceptibilidade magnética dinâmica pode ser medida através da equação 4.6^{14b}, e assim, é possível acompanhar o processo de inversão do momento magnético que ocorre devido à existência da barreira energética entre os estados $M_S = \pm S$ em um sistema com anisotropia de eixo fácil de magnetização.

$$M_{AC} = \chi H_{AC} \sin (\omega t)$$

Equação 4.6

Em uma determinada temperatura a dinâmica da inversão da magnetização do material estudado já não é tão rápida quanto a frequência de oscilação do campo aplicado. Em decorrência ocorre um atraso na resposta da amostra e, para a susceptibilidade medida do material, passam a ser observados dois componentes de fase expressos pela equação 4.7. Nesta equação, $\chi' = \chi \cos \varphi$ (componente real ou em fase com a medida) e $\chi'' = \chi \sin \varphi$ (componente imaginário ou fora de fase) em relação à frequência de oscilação do campo magnético empregado na análise.^{9a,14b}

$$\chi_{AC} = \chi' + i \chi''$$

Equação 4.7

A Figura 4.6 apresenta resultados de medidas de susceptibilidade magnética do complexo **Fe₃CrL^{Et}** na presença de um campo magnético oscilante (susceptibilidade AC). O gráfico evidencia a variação na magnitude do componente fora de fase da susceptibilidade magnética molar de **Fe₃CrL^{Et}**, χ'' , em função da frequência do campo magnético oscilante, em várias temperaturas. Um campo estático de 1 kOe foi aplicado no intuito de reduzir a eficiência do mecanismo de relaxação. Nas medidas realizadas com **Fe₃CrL^{Et}**, foi realmente observada uma barreira de energia menor do que aquelas registradas para espécies **Fe₄** ($|D|S^2 \approx 10$ K vs. 15 K). Este resultado se deve ao fato de que as contribuições dipolares e do íon cromo(III) para a anisotropia magnética da espécie heteronuclear

praticamente se cancelam uma à outra e, portanto, a anisotropia de eixo fácil dos complexos $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{R}}$ deve-se quase que exclusivamente às contribuições dos íons periféricos de ferro(III).

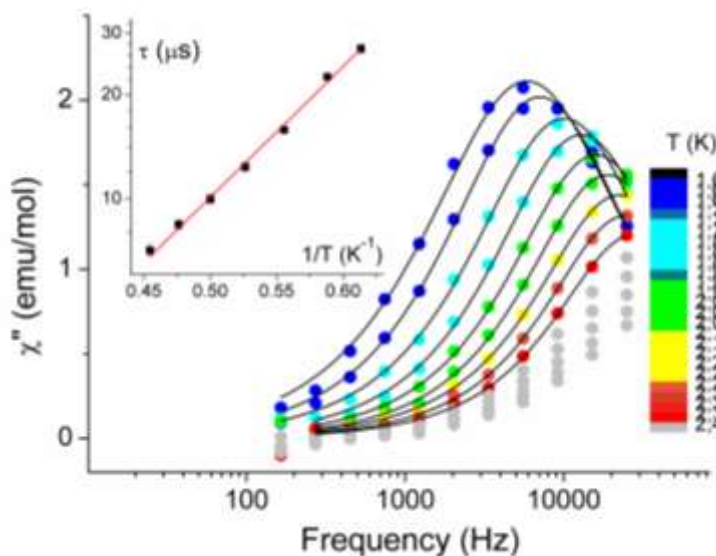


Figura 4.6. (a) Dependência com a frequência do campo magnético oscilante e com a temperatura do componente fora de fase da susceptibilidade magnética, χ'' , para o composto $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ em $H_{\text{DC}} = 1$ kOe. O inserto mostra a dependência do tempo de relaxação com a temperatura.

Os resultados das medidas de susceptometria AC realizadas anteriormente pelos pesquisadores do LaMM para a espécie $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}2}$ sintetizada por reações *one-pot*³⁰ indicaram claramente a existência de dois processos de relaxação magnética atribuídos à presença, nos cristais, dos dois SMMs ($\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$ e $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Ph}}$), que naquele caso cocrystalizaram na proporção de 84:16%, respectivamente. Já as espécies $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$ sintetizadas pelo nosso grupo de pesquisa pela metodologia de três etapas⁶³ apresentaram somente um processo de relaxação nestas medidas, este relativo à espécie heterometálica 100% pura com Cr^{III} como íon central, que apresenta $S_{\text{total}} = 6$. A energia de ativação (ΔE) obtida através da Lei de Arrhenius (inserto da Figura 4.6) para a espécie $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ é de $8,7 \pm 0,3$ K com um fator pré-exponencial (τ_0) de $1,3 \pm 0,1 \times 10^{-7}$ s.

Embora as medidas de susceptibilidade magnética não tenham revelado a presença de espécies Fe_4 nos cristais de $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ ou de $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$ obtidos em nosso laboratório, análises por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram também realizadas devido à sensibilidade mais alta desta técnica, que é muito útil para a detecção de traços deste tipo de impureza paramagnética. A simulação dos espectros de RPE em banda W (95 GHz) registrados para os

complexos $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$ (Figura 4.7), ambos sintetizados pela rota de três etapas, confirmou que os cristais destes compostos apresentam somente a espécie desejada, Fe_3Cr , sem a presença de Fe_4 nem de nenhuma impureza paramagnética adicional. Este resultado difere significativamente do espectro registrado para o complexo $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}2}$ sintetizado por reações *one-pot*³⁰ (Figura 4.7, linha preta), o qual apresenta os sinais relativos a $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Ph}}$ em uma região de campo mais baixo (sinais marcados com asteriscos no espectro em linha preta, Figura 4.7).

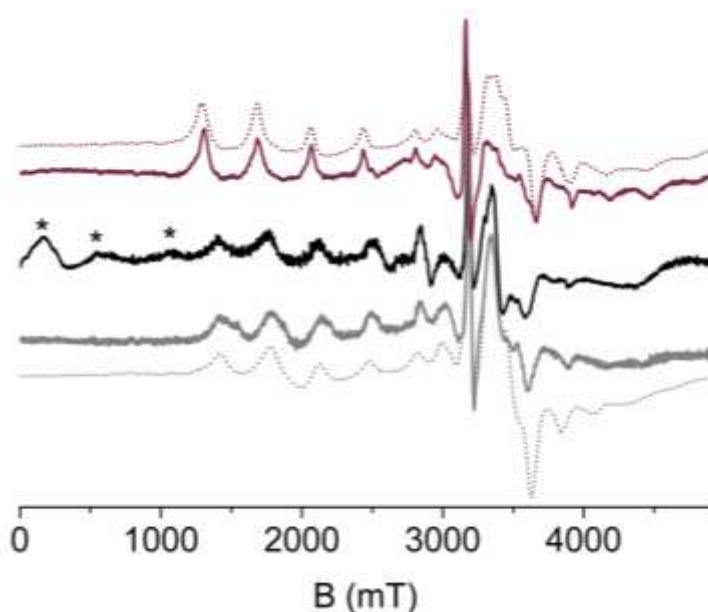


Figura 4.7. Espectros de RPE (banda W) registrados a 10 K para $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ (linha púrpura), $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}2}$ da ref. 30 (linha preta) e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$ sintetizado por Pasquale Totato no nosso laboratório⁶³ (linha cinza). Linhas contínuas são os espectros experimentais e linhas pontilhadas correspondem aos espectros simulados.

A partir do tratamento dos espectros de RPE registrados para $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$, foi também possível determinar os valores do parâmetro de desdobramento de campo zero (D) e, assim, reforçar os dados já obtidos pelas medidas de susceptibilidade magnética. Os valores de $-0,174 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$ e $-0,168 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$ para $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$, respectivamente, estão em boa concordância com os dados obtidos pelas medidas magnéticas (Tabela 4.15).

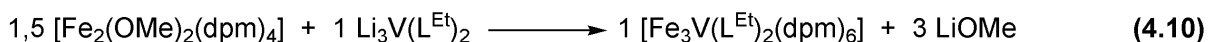
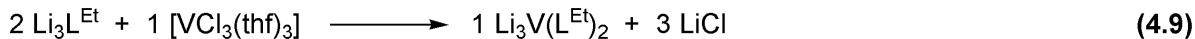
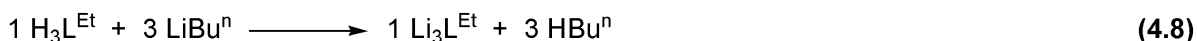
4.2.2. Segundo sistema estudado, com $\text{M}' = \text{V}^{\text{III}}$ e $\text{M}'' = \text{Fe}^{\text{III}}$

Uma vez que a rota sintética proposta mostrou-se eficaz na preparação de complexos $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ contendo somente cromo(III) como íon central,⁶³ o

objetivo seguinte foi verificar se a mesma rota seria útil na síntese de complexos $[M''_3M'(L^R)_2(dpm)_6]$ com diferentes combinações de M'' e M' , sendo estes últimos metais dos blocos d e/ou f. Outra questão a ser esclarecida seria se as propriedades magnéticas apresentadas por estes compostos poderiam ser ajustadas pela escolha adequada dos íons metálicos e ligantes utilizados. Para buscar respostas para estas questões, passou-se à utilização de V^{III} como átomo central do agregado M''_3M' . No caso de uma síntese bem sucedida, o produto esperado, **Fe₃V**, apresentaria um valor de $S_{total} = 13/2$, superior, portanto ao obtido com cromo(III) em **Fe₃Cr**.

4.2.2.1. Sistema $[Fe_3V(L^{Et})_2(dpm)_6]$ (**Fe₃VL^{Et}**) – Metodologia Padrão

O mesmo procedimento em três etapas empregado na síntese do complexo $[Fe_3Cr(L^{Et})_2(dpm)_6]$ foi utilizado para V^{III} , como representado pelas equações 4.8 a 4.10 abaixo:



Durante os estudos realizados com Cr^{III} ,⁶³ observou-se que um tempo maior de refluxo na etapa de formação do *core* aumentava significativamente o rendimento final da síntese. Nas primeiras reações realizadas com vanádio (Tabela 4.1) manteve-se o período de 20 h de refluxo na etapa 2, obtendo-se um rendimento final de 14,3%. Quando este tempo foi duplicado, o rendimento também duplicou, atingindo 32,2%. Estes resultados são muito próximos daqueles obtidos com o sistema com cromo(III) e sugerem que a espécie de interesse $\{M'(L^R)_2\}^{3-}$ necessite de uma maior quantidade de tempo para ser formada.

Assim como na reação com o íon Cr^{III} , logo após o resfriamento do sistema na terceira etapa ocorreu a precipitação de microcristais (neste caso verde-acastanhados) misturados com um pó de cor clara (bege ou branca). Por isto, também para este sistema houve a necessidade de recristalização para a obtenção de cristais livres de contaminantes. Após o isolamento do material microcristalino verde - assim como no sistema com cromo - não foi mais obtido nenhum sólido pela

redução de volume e resfriamento da solução-mãe. Foi então realizada a secagem completa da mistura reacional, mas a recristalização do sólido remanescente levou somente ao isolamento de cristais alaranjados em forma de placas (**PFeV**). A Figura 4.8 apresenta uma comparação entre os espectros de IV-TF registrados para **PFeV** e os complexos $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ (**Fe₂dpm**) e $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$. Observa-se muita similaridade entre estes espectros, sendo que a ausência da banda em 1049 cm^{-1} no espectro de **PFeV**, característica do ligante metóxido em ponte, leva a crer que este produto seja o monômero de ferro(III), $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$. Interessantemente, testes de recristalização realizados nos primeiros estágios do estudo do sistema **Fe₃CrL^{Et}** mostraram que, quando o líquido-mãe resultante ao final da síntese em três etapas foi submetido a uma difusão de vapor com metanol,⁶³ foram obtidos cristais alaranjados cuja análise por difratometria de raios X de monocristal revelou serem do material de partida dimérico, $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$. Em outras palavras, a identidade do produto formado a partir do ferro(III) residual nestas misturas de reação, se mono- ou binuclear, depende da natureza do solvente empregado nas recristalizações.

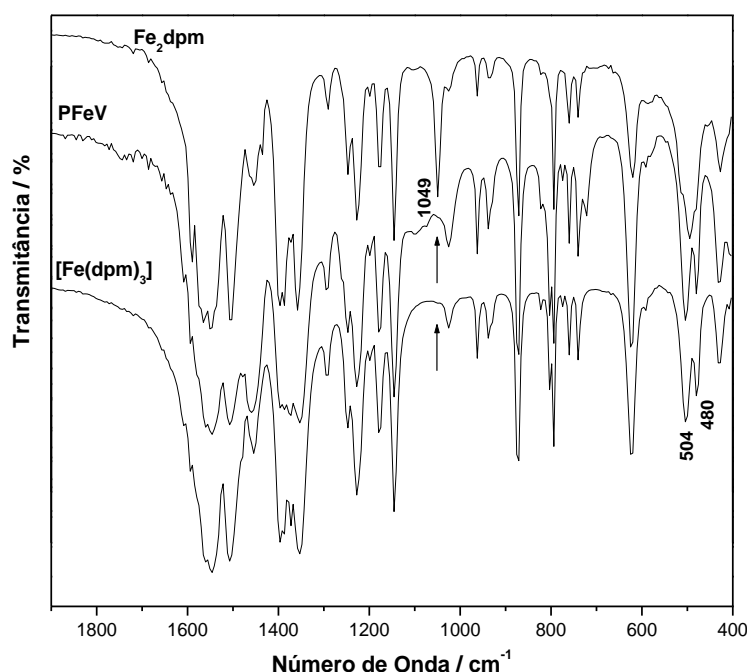


Figura 4.8. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para **PFeV** (emulsão em Nujol), $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ (**Fe₂dpm**) e $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$, pulverizados em KBr, na região de 1900 a 400 cm^{-1} .

Antes da recristalização, uma parte do sólido verde-acastanhado obtido como primeiro produto da síntese foi exposto ao ar e acompanhado no tempo por

análises de IV-FT. Isso foi feito para verificar a estabilidade deste produto frente a reações de hidrólise ou oxidação no estado sólido. Não foi observada nenhuma modificação espectral nestas análises, nem mesmo após vários dias de exposição. Assim, concluiu-se preliminarmente que o produto seria estável ao ar e, por isso, as primeiras recristalizações dos sólidos **Fe₃VL^{Et}** foram realizadas ao ar (Tabela 4.1). A recristalização foi feita pela extração do complexo de interesse com hexano seco e evaporação lenta do extrato verde escuro ao ar, o que formou cristais verde-acastanhados escuros (**Fe₃VL^{Et}-1** e **Fe₃VL^{Et}-2**).

A Figura 4.9 apresenta a comparação dos espectros de absorção no infravermelho obtidos para **Fe₃VL^{Et}-1** e **Fe₃CrL^{Et}**, bem como para o complexo precursor de ferro, [Fe₂(OMe)₂(dpm)₄] (**Fe₂dpm**).

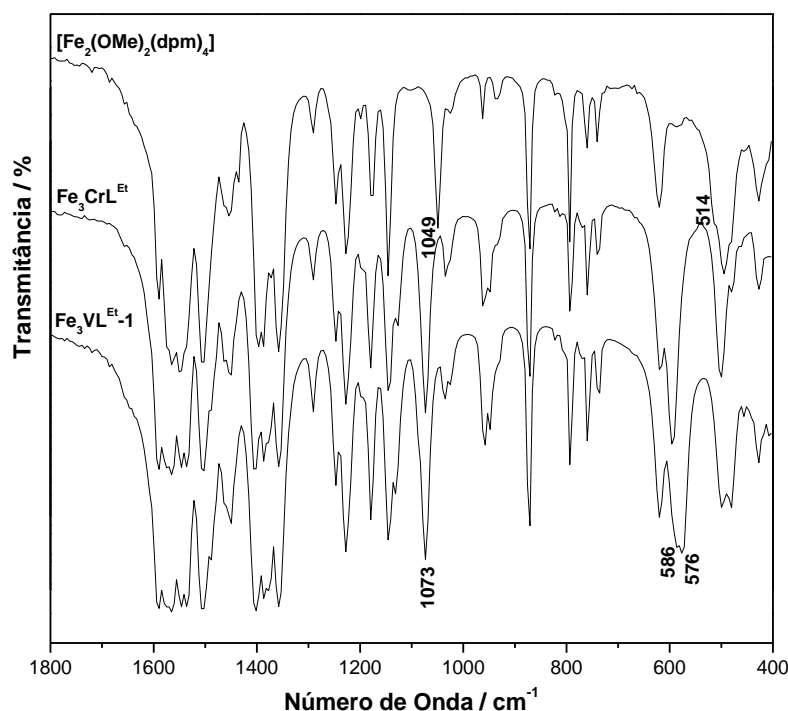


Figura 4.9. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para **Fe₃CrL^{Et}**, **Fe₃VL^{Et}-1** e [Fe₂(OMe)₂(dpm)₄] pulverizados em KBr na região de 1800 a 400 cm⁻¹.

Os espectros de **Fe₃CrL^{Et}** e **Fe₃VL^{Et}-1** são muito semelhantes entre si, revelando que a troca do íon metálico central afeta pouco as propriedades vibracionais destes agregados tetranucleares. Os dois espectros são também similares ao do [Fe₂(OMe)₂(dpm)₄], sendo que a modificação espectral consiste no desaparecimento da banda em 1049 cm⁻¹ (ν(C-O_{metóxido})), com o surgimento de uma banda em 1073 cm⁻¹ relativa ao ν(C-O) do ligante tripédico. Outra diferença está no

registro de duas bandas em 586 e 576 cm^{-1} , atribuídas tentativamente às vibrações $\nu(\text{V}-\text{O}^t)$, onde O^t = oxigênio do ligante tripédico.

Apesar do espectro de IV-FT de **Fe₃VL^{Et}-1** ser típico de agregados M₄, o que confirma a topologia *star-shaped* de interesse, resultados da análise elementar dos cristais **Fe₃VL^{Et}-1** e **Fe₃VL^{Et}-2** revelaram que, embora as porcentagens de carbono e hidrogênio estivessem de acordo com a formulação proposta – $[\text{M}''_3\text{M}'(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ – a porcentagem de ferro em **Fe₃VL^{Et}-2** era elevada, indicando uma possível cocrystalização de **Fe₄** junto com **Fe₃V** (Tabela 4.16).

Tabela 4.16. Resultados da análise elementar dos diversos produtos **Fe₃VL^{Et}**

Teores (% m/m)	C	H	Fe	V	Relação (%m/m) Fe₃V:Fe₄
Calculados para [Fe₃V(L^{Et})₂(dpm)₆]	59,28	8,67	10,60	3,22	100:0
Obtidos para Fe₃VL^{Et}-1	58,91	8,55	-	-	-
Obtidos para Fe₃VL^{Et}-2	59,22	9,01	12,85	1,35	41,2:58,8
Obtidos para Fe₃VL^{Et}-3	58,62	9,23	11,52	2,25	70,5:29,5
Obtidos para Fe₃VL^{Et}-5	59,28	8,68	11,77	2,41	73,3:26,7
Obtidos para Fe₃VL^{Et}-6	59,06	9,29	11,62	2,20	68,7:31,3

Ainda, análises por RMN de ¹H realizadas após a recristalização de **Fe₃VL^{Et}-2** indicaram decomposição do complexo com o passar do tempo em solução. Por isso, os produtos isolados a partir da terceira reação realizada neste trabalho (**Fe₃VL^{Et}-3 a -6**, Tabela 4.1) passaram a ser recristalizados sob atmosfera de nitrogênio, o que levou a um aumento na porcentagem de vanádio nos cristais. No entanto, mesmo assim não se conseguiu impedir a cocrystalização da espécie **Fe₄**, como pode ser observado pelos resultados de dosagem de metal apresentados na Tabela 4.16 para todos os produtos obtidos nas diferentes sínteses. A relação **Fe₃V:Fe₄** nos cristais não é a mesma para todas as sínteses pois depende de fatores inerentes a cada recristalização como, por exemplo, o tempo de difusão do não-solvente no líquido-mãe. A média dos percentuais gira em torno de 70 % para **Fe₃V** e o melhor resultado foi obtido na quinta reação (produto **Fe₃VL^{Et}-5**).

Estudos de estabilidade foram conduzidos com uma solução dos cristais **Fe₃VL^{Et}-5** em benzeno-d₆ a 303 K (Figura 4.10) mantida ao ar durante 15 dias. O espectro registrado para a solução recém-preparada apresenta sinais em 11,2 ppm e 10,3 ppm, atribuídos às espécies **Fe₃V** e **Fe₄**, respectivamente. Estes deslocamentos químicos estão na faixa esperada para os hidrogênios dos grupos Bu^t do ligante dpm⁻ coordenado a centros de ferro(III).³⁰ Como exemplo, os deslocamentos químicos destes hidrogênios são registrados em 12,7 ppm no monômero [Fe(dpm)₃], 10,3 ppm em [Fe₄(OMe)₆(dpm)₄] e em 8,8 ppm no dímero [Fe₂(OMe)₂(dpm)₄]. Esta ordem reflete a diminuição da densidade de spin sobre os centros de ferro(III), que por sua vez está diretamente relacionada à magnitude da interação de troca antiferromagnética (quando presente) entre os centros metálicos.

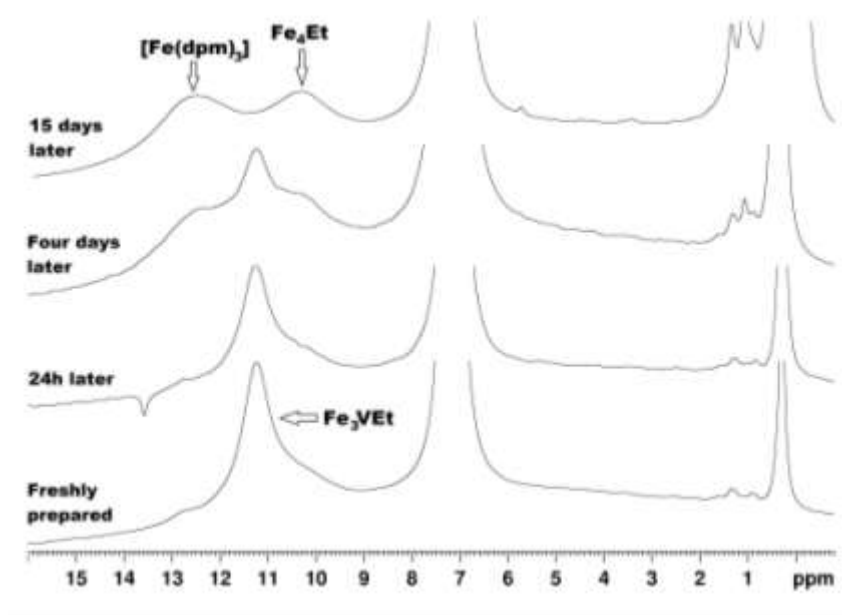


Figura 4.10. Espectros de RMN de ¹H (400,13 MHz) registrados para uma solução de **Fe₃VL^{Et}-5** em C₆D₆ (2,5 mmol L⁻¹) a 303 K. As amostras foram preparadas e mantidas ao ar durante todo o período de análise. A adição de tms à solução foi realizada depois do quarto dia de análise. Os espectros acima foram expandidos para melhorar a visualização dos sinais das espécies paramagnéticas. Os sinais em frequências mais baixas foram atribuídos a Hdpm livre (1,07 ppm), graxa de silicone (0,29 ppm), hexano (0,89 e 1,40 ppm) e tms (0 ppm). O sinal negativo em torno de 13,7 ppm no espectro de 24 h é um artefato de detecção que foi corrigido nas medidas posteriores.

Quando o dicetonato (dpm⁻) se coordena ao vanádio(III), os hidrogênios das *terc*-butilas são detectados em frequências muito mais baixas do que no caso da coordenação ao ferro(III) (2,6 ppm para [V₂(OMe)₂(dpm)₄], por exemplo, como descrito no capítulo 3). Assim, da mesma forma que no complexo com cromo(III), [Fe₃Cr(L^{Et})₂(dpm)₆], descrito na seção 4.2.1, o deslocamento químico de 11,2 ppm

destes hidrogênios na amostra de **Fe₃VL^{Et}-5** é uma forte evidência de que o íon V^{III} encontra-se na posição central da estrutura molecular *star-shaped*, coordenado aos dois alcóxidos tripédicos e não aos dicetonatos.

Com o passar do tempo em solução, observa-se o desaparecimento do sinal em 11,2 ppm relativo à espécie **Fe₃V**, resultado que indica a degradação deste composto (Figura 4.10). Concomitantemente, há o aumento do sinal da espécie **Fe₄** (10,3 ppm) e o aparecimento de um novo sinal em 12,5 ppm, atribuído à espécie mononuclear [Fe(dpm)₃]. Relações entre as intensidades destes sinais no espectro registrado após 15 dias indicam que o produto principal de decomposição seja o complexo mononuclear de ferro(III), que não cocrystaliza com os compostos tetranucleares. Estas observações explicam a presença da espécie **Fe₄** nos cristais de **Fe₃V** recristalizados ao ar (**Fe₃VL^{Et}-1** e **Fe₃VL^{Et}-2**).

A fim de se descobrir se a espécie tetranuclear **Fe₄L^{Et}** observada nos cristais de **Fe₃VL^{Et}-5** já estaria presente no produto bruto (não recristalizado) ou se seria formada durante o processo de recristalização, foram realizadas análises por RMN de ¹H de soluções recém-preparadas de **Fe₃VL^{Et}-5b** (cristais brutos sem recristalização, provenientes da quinta reação - Tabela 4.1). Lembramos que estes cristais foram isolados diretamente do líquido-mãe – após a terceira etapa da síntese – e continham uma contaminação por sais diamagnéticos (LiCl e LiOMe). Com estas soluções também foram feitos estudos de estabilidade no tempo; para isto, elas foram armazenadas sob N₂ em tubos de RMN próprios para análises em atmosfera inerte. Os espectros registrados neste estudo são apresentados na Figura 4.11.

No espectro da solução recém-preparada do produto bruto, observa-se somente um sinal alargado em 11,3 ppm, relativo aos hidrogênios das *terc*-butilas dos ligantes dpm⁻ na espécie **Fe₃VL^{Et}**. Porém, com o passar do tempo, observa-se a diminuição lenta na intensidade deste sinal e o surgimento de sinais atribuídos a complexos de ferro(III) em 12,8 ppm (predominante e relativo à espécie [Fe(dpm)₃]) e 10,4 ppm (relativo a **Fe₄L^{Et}**). Este resultado indica que, nas condições sintéticas empregadas para **Fe₃VL^{Et}-5b** (40 h de refluxo na etapa de formação do *core*), a contaminação do produto por **Fe₄L^{Et}** é quase nula e que este subproduto é formado lentamente durante a recristalização do material. Ainda assim, embora o sólido **Fe₃VL^{Et}-5b** esteja magneticamente puro - pois não contém **Fe₄L^{Et}** nem nenhum outro contaminante paramagnético - não pode ser considerado quimicamente puro, pois está contaminado com sais diamagnéticos de lítio. A formação e a

cocristalização de $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$ parecem estar relacionadas à instabilidade de $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ em solução e aparentemente ocorrem durante o processo de recristalização deste produto, em proporção que depende das condições de recristalização (tempo e atmosfera, predominantemente).

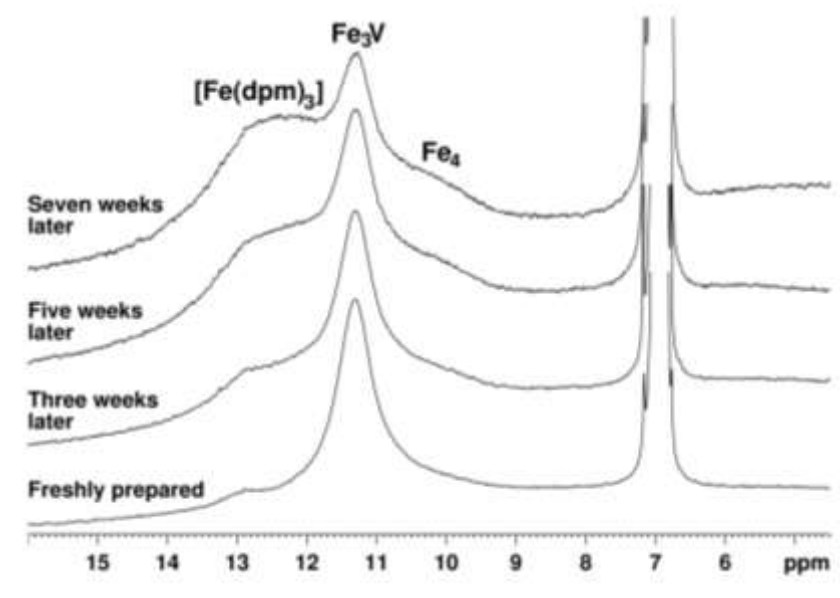


Figura 4.11. Espectros de RMN de ^1H (400,13 MHz) registrados para uma solução de $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ -**5b** em C_6D_6 ($2,5 \text{ mmol L}^{-1}$) a 303 K. As amostras foram preparadas e mantidas sob N_2 durante todo o período de análise.

Neste conjunto de espectros observa-se também o aparecimento de um pico de ressonância agudo em 1,07 ppm (não mostrado), que pode ser atribuído aos hidrogênios metílicos do β -dicetonato liberado na solução à medida que ocorre a decomposição do complexo heterometálico. Este comportamento confirma que a espécie $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ é instável em solução – o íon vanádio(III) é significativamente mais lábil do que o cromo(III) e é provavelmente perdido pelo complexo tetranuclear na solução. A saída do V^{III} da posição central do agregado *star-shaped* leva à reorganização dos íons metálicos e das moléculas de β -dicetonato formando as espécies $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ e $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$. A razão final de intensidade dos sinais de RMN após sete semanas de análise (Figura 4.11) indica, novamente, que a espécie *tris*-quelato, $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$, seja o produto principal de decomposição do complexo heterometálico. Interessante notar que, em condições de atmosfera inerte, a decomposição da espécie heteronuclear não é completa mesmo após sete semanas. O vanádio(III), uma vez liberado na solução, pode reagir com traços de O_2 e umidade e formar oxocompostos de vanádio(IV)/(V) que precipitam no meio reacional. A precipitação

reprodutível de uma pequena quantidade de um sólido marrom foi efetivamente observada ao final do tempo total de análise destas soluções por RMN.

As observações resumidas acima concordam com dados cinéticos de literatura sobre a labilidade dos íons metálicos empregados neste trabalho frente a reações de substituição de ligantes ($V^{III} > Fe^{III} >>> Cr^{III}$)⁶⁸ e com a baixa afinidade do vanádio(III) (dureza intermediária) pelos átomos de oxigênio do alcóxido tripédico.⁶⁹

A análise dos cristais verde-acastanhados por difratometria de raios X de monocristal comprovou a estrutura molecular *star-shaped* para **Fe₃VL^{Et}-2** (Figura 4.12). Assim como no sistema **Fe₃CrL^{Et}**, estes cristais difratam fracamente particularmente em ângulos elevados, resultado este relacionado com efeitos de desordem cristalográfica presente tanto nos grupos *terc*-butilas do ligante dpm⁻ quanto do substituinte etila no alcóxido tripédico (L^{Et})³⁻. Os principais dados cristalográficos para **Fe₃VL^{Et}-2** são apresentados na Tabela 4.17, enquanto os ângulos e os comprimentos de ligação selecionados para este composto estão listados na Tabela 4.18.

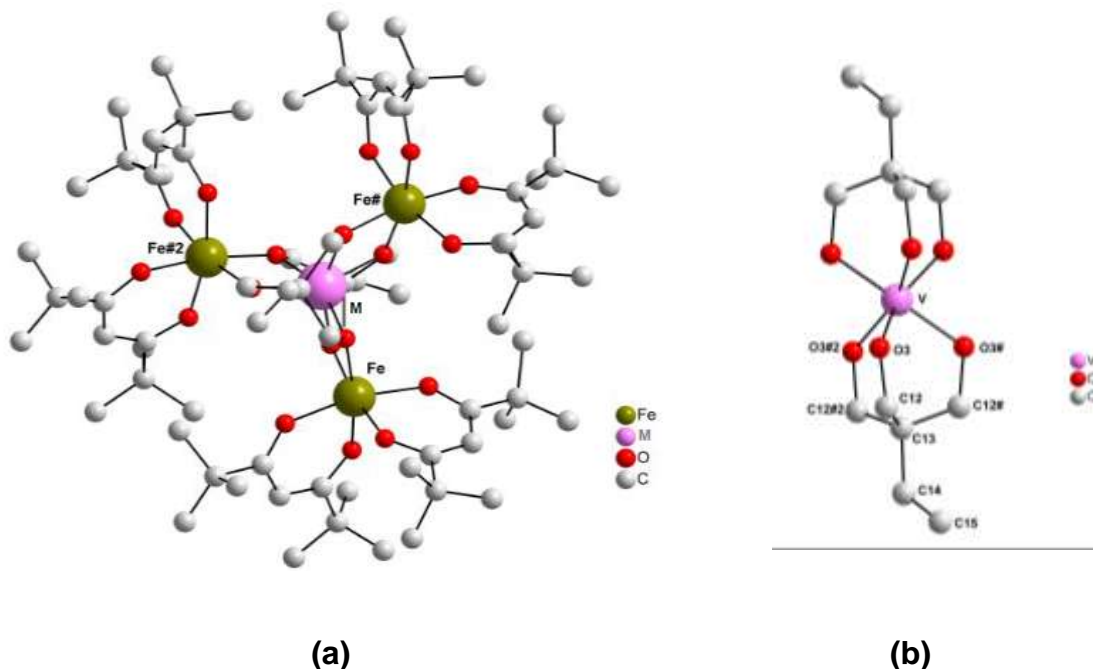


Figura 4.12. (a) Representação da estrutura molecular de $[Fe_3V(L^{Et})_2(dpm)_6]$ (**Fe₃VL^{Et}**), com o esquema de numeração de átomos; (b) Representação da esfera de coordenação do átomo metálico central (*core*).

Tabela 4.17. Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura do complexo $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (**Fe₃VL^{Et}**)

Fórmula unitária	$\text{C}_{78}\text{H}_{136}\text{Fe}_3\text{O}_{18}\text{V}$
Massa molar (g mol^{-1})	1580,36
Dimensões do cristal (mm)	0,368 x 0,3 x 0,294
Temperatura de coleta dos dados (K)	293(2)
Comprimento da onda de radiação (Å)	0,71073 (Mo, K_{α})
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	$R\text{-}3c:h$
Parâmetros reticulares	$a = 16,5321(4) \text{ \AA} \quad \alpha = 90$
	$b = 16,5321(4) \text{ \AA} \quad \beta = 90$
	$c = 58,0515(9) \text{ \AA} \quad \gamma = 120$
Volume da cela unitária (\AA^3)	13740,4(5)
Número de fórmulas unitárias na cela, Z	6
Densidade calculada (Mg m^3)	1,146
Coeficiente de absorção (mm^{-1})	0,622
$F(000)$	5094
Faixa de coleta de dados (ângulo θ°)	2,00 a 26,84
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-20 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 20, -73 \leq l \leq 73$
Número de reflexões coletadas	62312
Número de reflexões independentes	3265 [R(int) = 0,0706]
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma(I)$)	1707
Número de parâmetros refinados em F^2	158
Goodness-of-fit em F^2	1,017
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,330 e -0,364 e \AA^{-3}
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0,0556, wR2 = 0,1468
Índice R final* (todos os dados)	R1 = 0,1111, wR2 = 0,1874

*Calculado de acordo com a definição do programa SHELXS-2013;³² Coleta de dados e resolução da estrutura - Pacote WinGX;³⁴ Refinamento - SHELXL – 2013^{32b,33} Diagramas-ORTEP-3 para Windows.³⁴

Tabela 4.18. Parâmetros geométricos selecionados para $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$)

Distâncias / Å		($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$)
$\text{M}_{\text{central}} \cdots \text{M}_{\text{periférico}}$	$\text{M}' \cdots \text{Fe}$	3,075
$\text{M}_{\text{periférico}} \cdots \text{M}_{\text{periférico}}$	$\text{Fe} \cdots \text{Fe}$	5,326
$\text{M}_{\text{central}} - \text{O}_{\text{tripédico}}$	$\text{M}' - \text{O3}$	1,977(2)
$\text{M}_{\text{periférico}} - \text{O}_{\text{tripédico}}$	$\text{Fe} - \text{O3}$	1,963(2)
$\text{M}_{\text{periférico}} - \text{O}_{\text{dicetonato}}$	$\text{Fe} - \text{O1}$	1,992(3)
	$\text{Fe} - \text{O2}$	1,994(3)
Ângulos / °		
$\text{M}_{\text{periférico}} \cdots \text{M}_{\text{central}} \cdots \text{M}_{\text{periférico}}$	$\text{Fe} \cdots \text{M}' \cdots \text{Fe}$	120,00
$\text{M}_{\text{periférico}} \cdots \text{M}_{\text{periférico}} \cdots \text{M}_{\text{periférico}}$	$\text{Fe} \cdots \text{Fe} \cdots \text{Fe}$	60,00
$\text{O}_{\text{tripédico}} - \text{M}_{\text{central}} - \text{O}_{\text{tripédico}}$	$\text{O}(3)\#1 - \text{M}' - \text{O}(3)$	77,05(13)
	$\text{O}(3)\#1 - \text{M}' - \text{O}(3)\#3$	89,28(9)
	$\text{O}(3)\#1 - \text{M}' - \text{O}(3)\#4$	109,46(14)
	$\text{O}(3)\#1 - \text{M}' - \text{O}(3)\#5$	156,35(14)
$\text{M}_{\text{central}} - \text{O}_{\text{tripédico}} - \text{M}_{\text{periférico}}$	$\text{M}' - \text{O}(3) - \text{Fe}$	102,62(10)
$\text{O}_{\text{tripédico}} - \text{M}_{\text{periférico}} - \text{O}_{\text{dicetonato}}$	$\text{O}(3) - \text{Fe} - \text{O}(1)$	100,22(11)
	$\text{O}(3) - \text{Fe} - \text{O}(1)\#1$	93,03(10)
	$\text{O}(3) - \text{Fe} - \text{O}(2)$	90,13(10)
	$\text{O}(3) - \text{Fe} - \text{O}(2)\#1$	168,99(11)
$\text{O}_{\text{tripédico}} - \text{M}_{\text{periférico}} - \text{O}_{\text{tripédico}}$	$\text{O}(3)\#1 - \text{Fe} - \text{O}(3)$	77,72(13)
$\text{O}_{\text{dicetonato}} - \text{M}_{\text{periférico}} - \text{O}_{\text{dicetonato}}$	$\text{O}(1) - \text{Fe} - \text{O}(1)\#1$	166,75(16)
	$\text{O}(2)\#1 - \text{Fe} - \text{O}(2)$	96,75(16)
	$\text{O}(2)\#1 - \text{Fe} - \text{O}(1)\#1$	85,62(11)
	$\text{O}(2)\#1 - \text{Fe} - \text{O}(1)$	85,59(11)

$\text{M}_{\text{central}} = \text{M}' = \text{V}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}$

Tabela 4.19. Parâmetros estruturais selecionados para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-2}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$. Temperatura de coleta de dados: 293(2) K

Distâncias Interatômicas / Å	$\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-2}$ ($\text{M}' = \text{V}$ e Fe)	$\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ ($\text{M}' = \text{Cr}$)
$\text{M}_{\text{central}}^* - \text{O}_{\text{tripédico}}$	1,977(2)	1,949(3)
$\text{M}_{\text{periférico}}^* - \text{O}_{\text{tripédico}}$	1,963(2)	1,963(3)
$\text{M}_{\text{periférico}} - \text{O}_{\text{dicetona}}$	1,993(2)	1,996(3)
$\text{M}_{\text{central}} - \text{C}_{\text{central}}^*$	3,029	2,986
$\text{M}_{\text{central}} - \text{M}_{\text{periférico}}$	3,075	3,023
$\text{M}_{\text{periférico}} - \text{M}_{\text{periférico}}$	5,326	5,237

$\text{M}' = \text{M}_{\text{central}}$ e $\text{M}'' = \text{M}_{\text{periférico}}$; $\text{C}_{\text{central}}$ = átomo de carbono central nos ligantes alcóxidos tripédicos, $[\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3]^{3-}$.

A estrutura molecular de **Fe₃VL^{Et}** foi determinada nos primeiros estágios dos estudos com $M' = V^{III}$. Naquela ocasião só estavam disponíveis os cristais de **Fe₃VL^{Et}-2**, nos quais a porcentagem de **Fe₄L^{Et}** cocrystalizado é elevada (Tabela 4.16). Uma vez que os raios iônicos de Fe^{III} e V^{III} são bastante similares, a interpretação dos dados obtidos por DRX de monocristal deve ser feita com cuidado, pois, no caso desta solução sólida, distâncias e ângulos devem ser consideradas como médias ponderadas dos parâmetros estruturais correspondentes às espécies **Fe₃VL^{Et}** e **Fe₄L^{Et}**. Mesmo assim, a comparação dos dados apresentados na Tabela 4.19 para os análogos **Fe₃VL^{Et}-2** e **Fe₃CrL^{Et}** revela que todas as distâncias (de ligação ou não) envolvendo o átomo central, assim como os ângulos $M_{central}-O(3)-Fe_{periférico}$, são maiores no composto contendo vanádio do que no seu análogo com cromo(III). Isso é compatível com a ordem dos raios iônicos de V^{III} , Fe^{III} e Cr^{III} hexacoordenados, que são iguais a 0,64, 0,645 e 0,615 Å respectivamente,⁵⁴ e com os resultados das dosagens de metal apresentados na Tabela 4.16.

A dependência com a temperatura do produto $\chi_M T$ (susceptibilidade magnética molar vezes temperatura), registrada para **Fe₃VL^{Et}-5** e para o complexo $[Fe_4(L^{Et})_2(dpm)_6]$ (**Fe₄L^{Et}**) é apresentada na Figura 4.13.

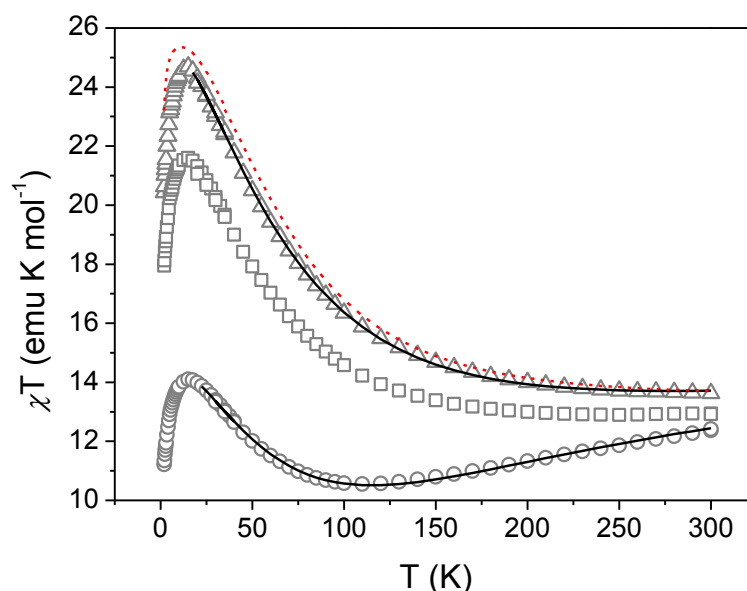


Figura 4.13. Variação com a temperatura do produto $\chi_M T$ (susceptibilidade magnética molar multiplicada pela temperatura) para **Fe₃VL^{Et}-5** (\square), **Fe₄L^{Et}** (\circ) e para a espécie 100% pura, **Fe₃VL^{Et}** (\triangle). Esta última foi obtida por subtração da contribuição de **Fe₄L^{Et}** dos dados registrados para **Fe₃VL^{Et}-5**. A linha pontilhada corresponde à curva teórica calculada pela abordagem do Hamiltoniano multi-spin, em que a molécula é tratada como um *cluster* de íons magnéticos (spins) que são acoplados uns aos outros via interações de troca entre pares de spins.⁷⁰

As curvas de χT versus T obtidas para **Fe₃VL^{Et}** (Δ) e **Fe₄L^{Et}** (\circ) foram simuladas com o uso do seguinte Hamiltoniano de spin, assumindo-se uma simetria trigonal para as moléculas, o que gerou as linhas sólidas apresentadas na Figura 4.13:

$$\hat{H}_{ex} = J_1(\hat{\mathbf{S}}_M \cdot \hat{\mathbf{S}}_{Fe(1)} + \hat{\mathbf{S}}_M \cdot \hat{\mathbf{S}}_{Fe(2)} + \hat{\mathbf{S}}_M \cdot \hat{\mathbf{S}}_{Fe(3)}) + \\ J_2(\hat{\mathbf{S}}_{Fe(1)} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{Fe(2)} + \hat{\mathbf{S}}_{Fe(1)} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{Fe(3)} + \hat{\mathbf{S}}_{Fe(2)} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{Fe(3)})$$

Uma vez que **Fe₃VL^{Et}-5** contém 26,7% da espécie **Fe₄L^{Et}** cocristalizada, os dados foram corrigidos para eliminar esta contribuição, usando para isso os resultados de medidas magnéticas conduzidas para a espécie homometálica, a qual foi obtida como produto da síntese 4.1.5. (discussão na seção 4.2.2.4 desta tese).

No gráfico da Figura 4.13, o valor de χT à temperatura ambiente é levemente menor do que o esperado (14,125 emu K mol⁻¹) para três centros metálicos com $S=5/2$ (Fe^{III}, d⁵ spin alto) e um $S=1$ (V^{III}, d²) desacoplados, um resultado que já sugere um acoplamento antiferromagnético para a espécie **Fe₃VL^{Et}**, como já observado para outros agregados tetranucleares *star-shaped*.^{30,63} O valor de χT aumenta significativamente abaixo de 150 K e atinge 24,7 emu K mol⁻¹, que é muito próximo do calculado para uma espécie com $S = 13/2$ e $g = 2$ (24,375 emu K mol⁻¹). Esta é mais uma evidência experimental da presença do vanádio(III) na posição central do agregado tetranuclear.

A Tabela 4.20 apresenta os parâmetros do Hamiltoniano de spin extraídos do tratamento das curvas experimentais de χT versus T e de espectros de RPE registrados para os compostos **Fe₃VL^{Et}**, **Fe₄L^{Et}** e **Fe₃CrL^{Et}**. Observa-se que, embora o parâmetro de desdobramento de campo zero D para **Fe₃VL^{Et}** seja menos negativo do que o observado para **Fe₄L^{Et}**, as diferenças de energia entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental para estes dois complexos são aproximadamente iguais (ΔE na Tabela 4.20). Desta forma, diferentemente do que acontece com o complexo com Cr^{III}, no qual tanto a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado (ΔE) quanto o parâmetro D (desdobramento de campo zero) caem quando comparados com a espécie **Fe₄L^{Et}**, no caso de **Fe₃VL^{Et}** há uma diminuição no valor absoluto de D mas esta é mais do que contrabalançada pelo

aumento de S_{total} no estado fundamental. Isso sugere para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ um desempenho promissor como um SMM.

Tabela 4.20. Parâmetros magnéticos extraídos a partir dos dados experimentais das curvas de χT versus T e de espectros de RPE

	S	$J_{\text{M}'-\text{Fe}} / \text{cm}^{-1}$	$J_{\text{Fe-Fe}} / \text{cm}^{-1}$	g^*	D^* / cm^{-1}	$\Delta E^{**} / \text{cm}^{-1}$
$\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$	13/2	25,7(4)	-2,45(7)	2,043(2)	-0,318(2)	43
$\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$	5	16,3(4)	-0,3(4)	2,003(1)	-0,432(2)	44
$\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$	6	13,4(4)	-0,4(2)	2,00(1)	-0,174(1)	23

A partir de medidas de RPE. *Separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado

Dados sobre a variação do componente imaginário da susceptibilidade AC (χ'') com a frequência do campo magnético oscilante e com a temperatura para os compostos $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-5}}$, $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-5b}}$ e $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$ são apresentados na Figura 4.14. Os dados da susceptibilidade magnética em função da temperatura para as frequências de 0,001 a 1110 Hz para o composto $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-5}}$ são apresentados no Anexo 1.

O tratamento de dados de susceptibilidade AC registrados para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-5b}}$ (produto não recristalizado) confirmaram a existência de somente um processo de relaxação magnética na amostra, que é relativo à espécie que contém vanádio(III) no centro da molécula. Já as análises realizadas com o produto recristalizado ($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-5}}$) revelaram dois processos de relaxação, confirmando a coexistência de espécies $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ e $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$ na rede cristalina. Os valores estimados da barreira de anisotropia magnética [$\Delta/k_B = (|D|/k_B)(S^2-1/4)$] são iguais a 18,1(2) K para a espécie pura $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ e 15,5(7) K para $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$, o que indica um tempo maior de relaxação da magnetização para o primeiro, outra característica promissora para um SMM.

Outro resultado muito interessante das medidas de susceptometria AC realizadas para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-5b}}$ é a observação de que, sob a ação de um campo magnético estático de baixa intensidade ($H_{\text{DC}} = 1$ kOe), a espécie química contendo vanádio(III) como íon central não apresenta uma variação significativa no valor da barreira de anisotropia magnética (Δ/k_B), que muda apenas de $\Delta/k_B = 20,6(2)$ K com $H_{\text{DC}} = 0$ para $\Delta/k_B = 20,8(4)$ K quando $H_{\text{DC}} = 1$ kOe (Figura 4.15). Já para $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$ esta variação é muito significativa, de $\Delta/k_B = 8,75(1)$ K quando $H_{\text{DC}} = 0$ para $\Delta/k_B = 14,22(5)$ K para $H_{\text{DC}} = 1$ kOe. Isto significa que, no complexo homometálico, a aplicação de H_{DC} suprime eficientemente o mecanismo de tunelamento quântico que

leva à relaxação mais rápida (indesejável) da magnetização desta espécie química na ausência do campo estático. Já para o complexo $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ puro, este mecanismo já parece estar suprimido mesmo na ausência de H_{DC} e tal supressão é uma propriedade extremamente relevante do comportamento magnético do complexo heterometálico contendo vanádio(III).

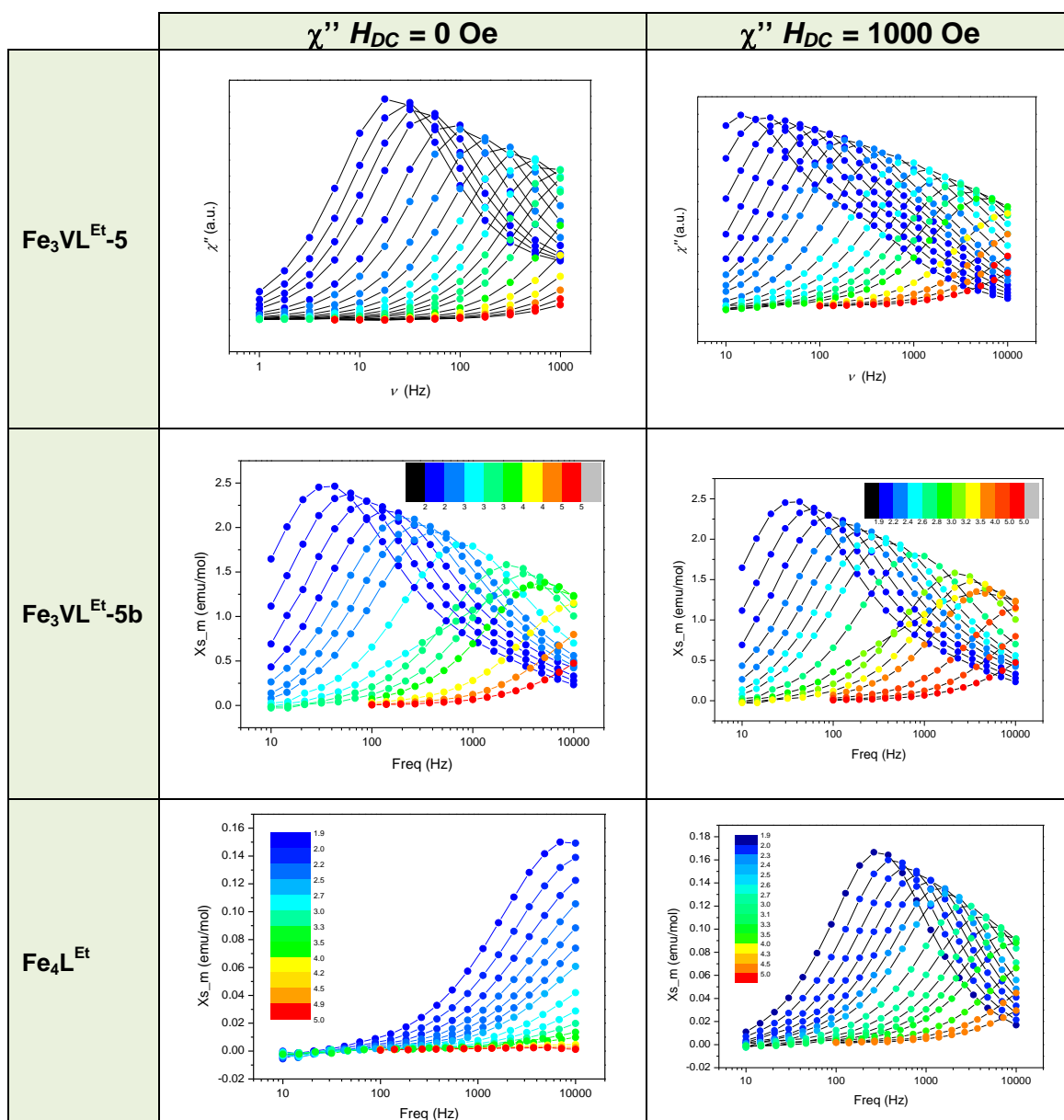


Figura 4.14. Variação do componente imaginário da susceptibilidade AC (χ'') como uma função da frequência em diferentes temperaturas (código de cor no inserto de cada gráfico) na presença e na ausência de campo DC aplicado para: (a) $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-5}}$; (b) $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-5b}}$ e (c) $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$.

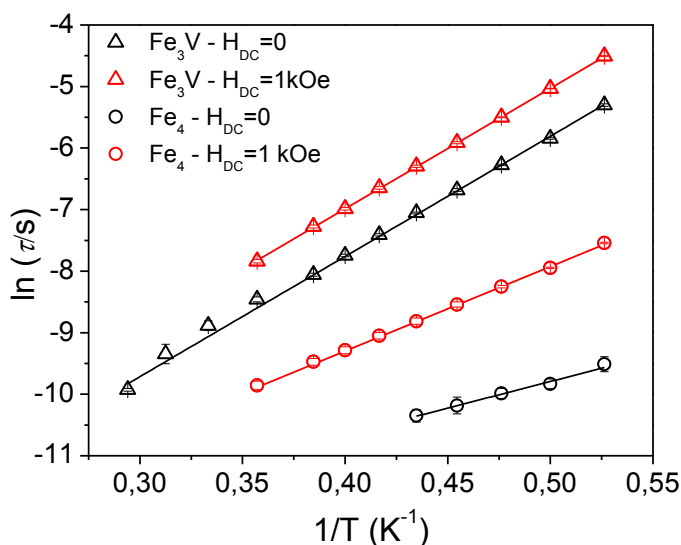


Figura 4.15. Dependência do tempo de relaxação (τ) com a temperatura para **Fe₃VL^{Et}-5b** (dados em triângulos) e para **Fe₄L^{Et}** (dados em círculos) na presença e na ausência de campo magnético estático. As linhas representam os melhores ajustes feitos pela equação de Arrhenius.

Estas características promissoras motivaram a análise das propriedades magnéticas da espécie heterometálica também em temperaturas muito baixas, na faixa sub-Kelvin. Neste caso a amostra **Fe₃VL^{Et}-3**, que contém os dois complexos cocrystalizados em quantidades apreciáveis, foi escolhida para análise por permitir a comparação do comportamento magnético das duas espécies químicas de interesse nas mesmas condições de análise. A Figura 4.16a apresenta os ciclos de histerese magnética registrados para esta amostra em várias temperaturas. Já a Figura 4.16b apresenta, para comparação, curvas de histerese registradas para uma espécie **Fe₄** descrita na literatura⁷¹ nas quais se pode observar que a magnetização cai bruscamente a zero quando o campo retorna ao valor nulo, ou seja, o complexo não apresenta magnetização remanente em campo zero.

O resultado mais importante desta análise foi a detecção de uma magnetização remanescente (ou *remanente*) significativa para **Fe₃VL^{Et}**, cerca de 75% da magnetização de saturação da mesma espécie química, com um campo coersivo de aproximadamente 5 kOe. Isso difere significativamente do observado para complexos do tipo **Fe₄**, que são caracterizados por ciclos de histerese do tipo *butterfly* com quase nenhuma magnetização remanente em campo zero, o que decorre da relaxação relativamente rápida por tunelamento quântico nestas moléculas em campo zero (Figura 4.16).^{71,72} Este resultado confirma que, em campo zero, o mecanismo de tunelamento quântico para a relaxação da magnetização é

drasticamente desfavorecido para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$, uma espécie química como valor de S semi-inteiro ($S=13/2$).

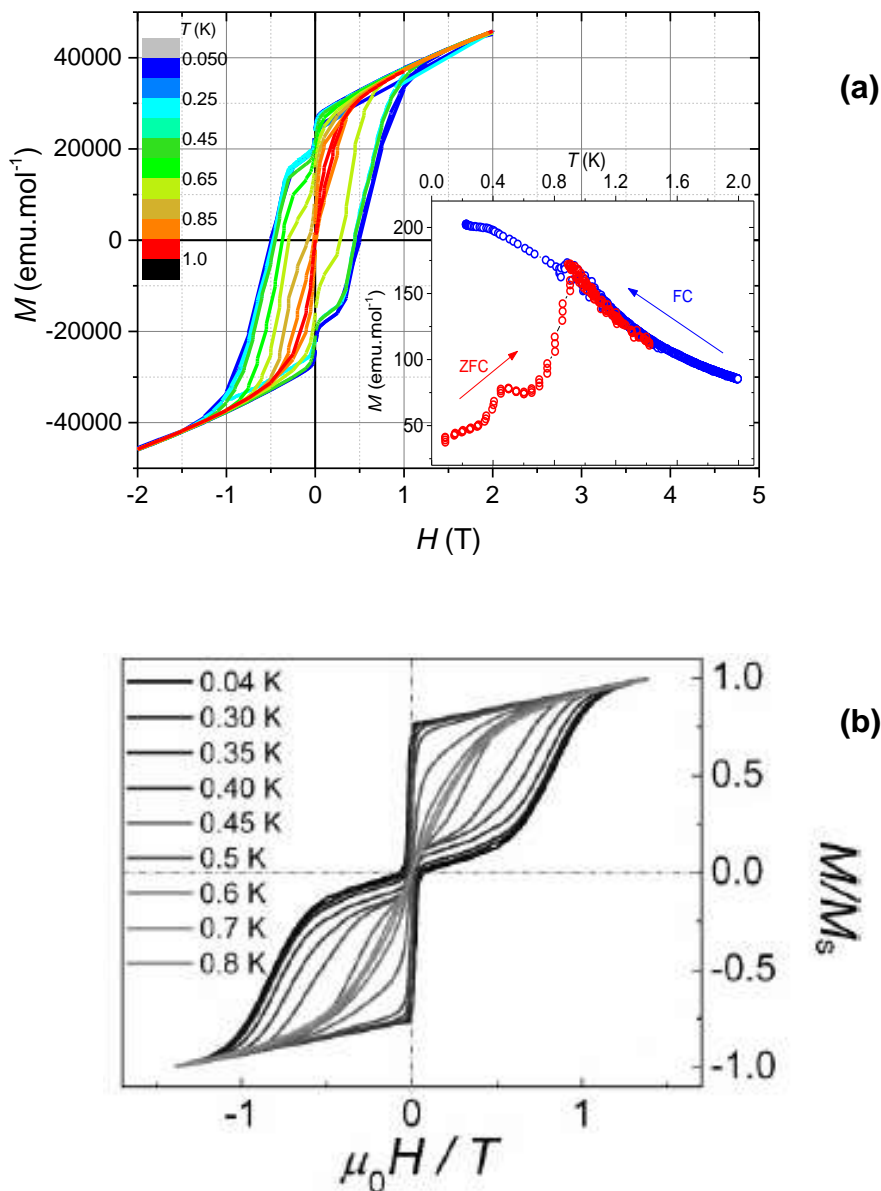


Figura 4.16. (a) Curvas de histerese magnética registradas para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-3}}$ em diferentes temperaturas. No inserto, medidas de magnetização em função da temperatura, conduzidas no modo de aquecimento após resfriamento em campo zero (ZFC) ou no modo de resfriamento com campo aplicado (FC). Todas as medidas foram feitas com um campo estático aplicado de 10 Oe. **(b)** Curvas de histerese medidas para espécies Fe_4 , de acordo com a literatura.⁷¹

A simulação dos espectros de RPE registrados para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-5}}$ e $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$ em banda W é apresentada na Figura 4.17. No caso de $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-5}}$, as medidas de RPE também confirmam a presença das duas espécies cocrystalizadas, Fe_3V e Fe_4 , enquanto o espectro registrado para a amostra não recristalizada, $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et-5b}}$, por

sua vez (não mostrado), indica somente traços do complexo homometálico de ferro(III). Considerando a alta sensibilidade da técnica de RPE, este resultado é uma excelente confirmação da viabilidade da rota sintética para a preparação de complexos heterometálicos magneticamente puros. No entanto, a eliminação de impurezas diamagnéticas ainda persiste como um passo de otimização necessário nestas sínteses.

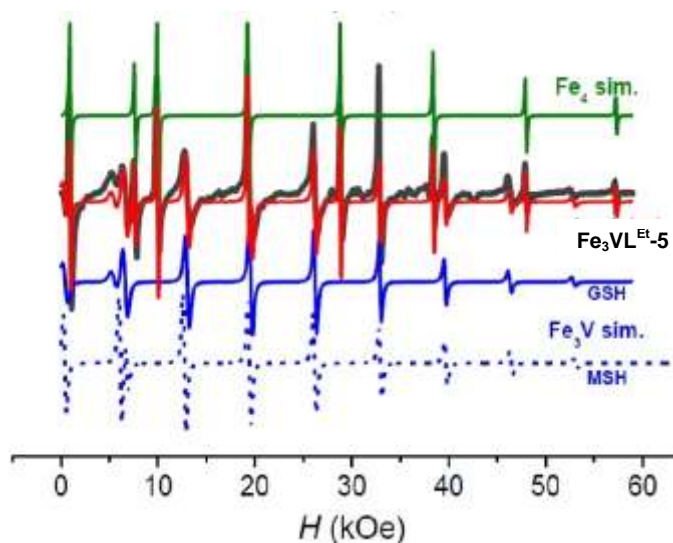


Figura 4.17. Espectro de RPE em banda W (95 GHz) registrado a 20 K para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-5}$ (linha preta), apresentado juntamente com os espectros simulados para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-5}$ (linha vermelha), $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ (linhas azuis) e $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$ (linha verde). As abreviações GSH (Giant Spin Hamiltonian) e MSH (MultiSpin Hamiltonian) indicam as diferentes abordagens teóricas empregadas para a simulação destes espectros.

4.2.2.2. Síntese do $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ utilizando LiOBu^t ($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-LiOBu}^t$)

Os resultados discutidos acima se mostraram bastante promissores, tanto com relação à eficiência da rota sintética em três etapas, quanto no que diz respeito às propriedades magnéticas interessantes apresentadas pelo agregado tetranuclear que contém o íon V^{III} na posição central. Apesar deste sucesso, que levou a uma publicação destes dados recentemente,⁷³ há ainda a necessidade de se encontrar uma alternativa sintética para a obtenção de compostos $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{R}}$ e análogos sem a necessidade de recristalização, pois esta última parece favorecer a formação de espécies homometálicas como contaminantes magnéticos.

Uma modificação realizada no procedimento da síntese padrão dos complexos heterotetranucleares (seção 4.1.1) foi o uso de $\text{Li}(\text{OBu}^t)_4$ para reagir com $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e formar o complexo intermediário $\text{Li}\{\text{V}(\text{OBu}^t)_4\}$. Esta reação é

empregada rotineiramente em nosso laboratório no desenvolvimento de outra linha de pesquisa.⁷⁴ À solução azul resultante desta reação foi então adicionado o álcool tripédico $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$, que seria desprotonado pelo *tert*-butóxido para a formação do *core* num ambiente mais polar, pois neste caso a mistura reacional conteria *tert*-butanol. A adição posterior de $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ seria a última etapa da síntese, na qual os metóxidos fariam a desprotonação dos dois hidrogênios remanescentes dos álcoois tripédicos. Infelizmente, embora os espectros IV-TF indiquem a formação do arcabouço *star-shaped* (Figura 4.18), a análise elementar do produto $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-LiOBu}^t\text{-2}$ revelou um teor de vanádio muito abaixo do esperado (Tabela 4.21), além de resultados inferiores aos usuais para os teores de carbono e hidrogênio. Assim, a desprotonação do álcool tripédico em duas etapas e a modificação na polaridade do meio reacional não foram eficazes na preparação do produto $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ química e magneticamente puro. Nesta rota, é possível que não tenha ocorrido a formação do *core* com o ligante monoprotonado, $\{\text{V}(\text{HL}^{\text{Et}})_2\}^-$, na primeira etapa, devido a uma competição entre os dois ligantes, *tert*-butóxido e o poliálcool, pelo centro metálico de V^{III} . Com a adição do $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$, a desprotonação complementar pelos ligantes metóxidos para formar o alcóxido tripédico pode ter levado este último a se coordenar também ao íon Fe^{III} , resultando na cocrystalização das espécies.

Tabela 4.21. Resultados de análise elementar e dosagem de metal para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-LiOBu}^t\text{-2}$

Teores (% m/m)	C	H	Fe	V
Calculados para $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$	59,28	8,67	10,60	3,22
Obtidos para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-LiOBu}^t\text{-2}$	57,93	6,87	11,65	1,61

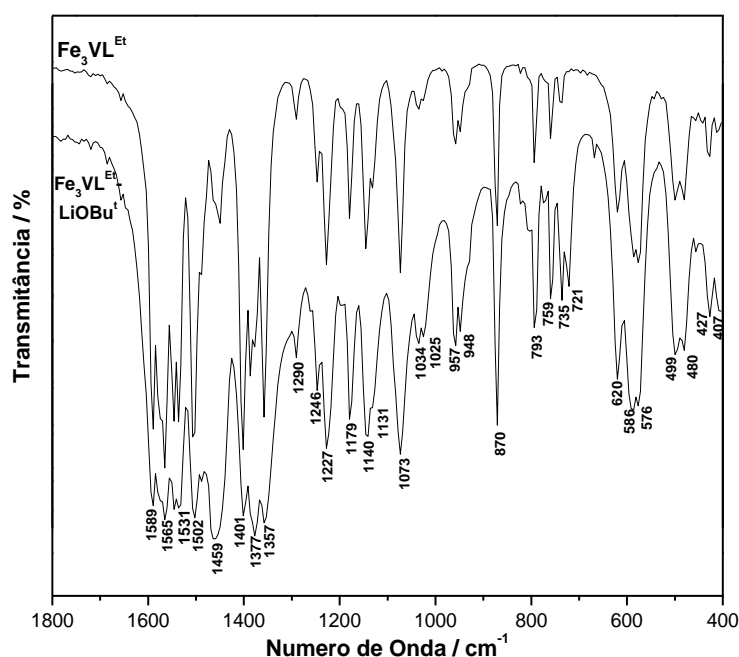


Figura 4.18. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ (em emulsão com Nujol) e $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-LiOBu}^{\text{t}}\text{-2}$ (pulverizado em KBr) na região de 1800 a 400 cm^{-1} .

4.2.2.3. Síntese de $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$), onde $\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}} = 1,1,1\text{-tris(hidroxi-metil)fenilmetano}$

Os resultados dos estudos de estabilidade do complexo $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$, os quais indicam que a degradação do agregado heterobimetálico ocorra durante o processo de recristalização, levou à busca por complexos mais solúveis que pudessem ser obtidos em forma cristalina diretamente da solução-mãe, sem a necessidade de extração e recristalização. A utilização de álcoois tripédicos com grupos R mais volumosos, como por exemplo com R = fenila, tem demonstrado que tais sistemas apresentam maior solubilidade em solventes orgânicos e que o produto de interesse é obtido a partir da mistura de reação, por abaixamento de temperatura.^{30,63} Sendo assim, a metodologia padrão proposta pelo nosso grupo de pesquisa para a obtenção de agregados $[\text{M}''_3\text{M}'(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ foi testada também com a utilização do pré-ligante tripédico 1,1,1-tris(hidroximetil)fenilmetano ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}}$, onde Ph = fenila) na tentativa de formação do complexo $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$).

As sínteses conduzidas com $\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}}$ realmente levaram à obtenção de cristais verdes escuros em forma de agulhas após a redução de volume e o resfriamento da solução-mãe (seção 4.1.4). Porém, o resultado da análise por RMN de ^1H de uma solução recém-preparada dos cristais verdes da reação **1** (produto $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}\text{-1}$,

Tabela 4.4) indicaram a presença de dois sinais alargados em 11,6 e 10,4 ppm (Figura 4.19-(1)), sinais estes relativos aos hidrogênios das *tert*-butilas do ligante dpm^- coordenados a centros de ferro(III), indicando novamente a cocrystalização da espécie homotetranuclear. Estes resultados sugerem que uma maior solubilidade do produto pode, na verdade, favorecer o processo de rearranjo molecular que se segue à perda do vanádio(III) do arcabouço *star-shaped*. Tal rearranjo depende, por exemplo, dos tempos de refluxo e de cristalização do produto.

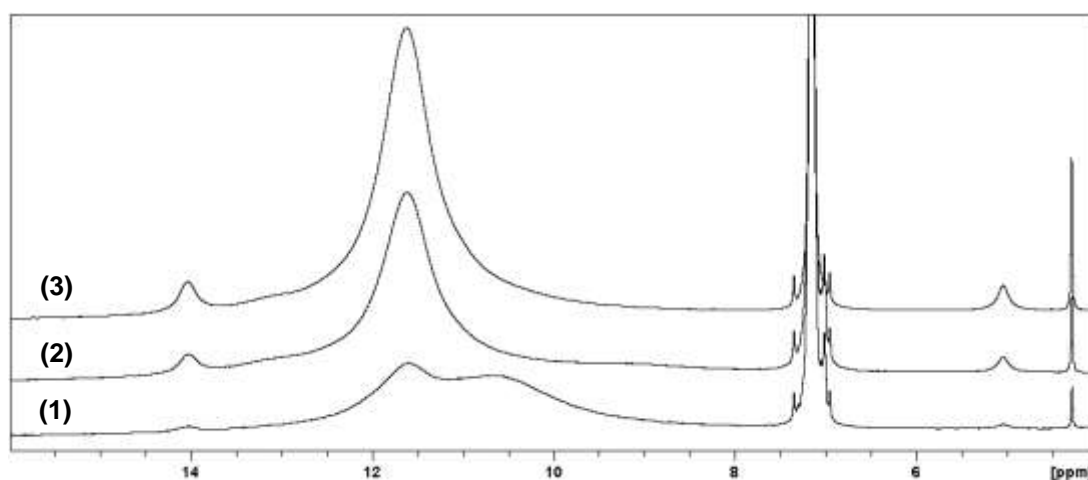


Figura 4.19. Espectros de RMN de ^1H (400,13 MHz, faixa de 4 a 16 ppm) registrados para os produtos de diferentes sínteses de $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$: (1) $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph-1}}$; (2) $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph-2}}$ e (3) $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph-3}}$ (Tabela 4.4).

Para contornar este problema, na segunda reação (Tabela 4.4) foi diminuído o tempo de refluxo na terceira etapa da síntese. Neste caso houve cristalização de dois produtos com o abaixamento de temperatura: cristais verdes escuros ($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph-2}}$) na forma de agulhas, juntamente com placas alaranjadas, estas muito semelhantes às do complexo $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$. O espectro de RMN de ^1H dos cristais verdes apresentou somente um sinal em 11,6 ppm (Figura 4.19-(2)), indicando que a diminuição do tempo de refluxo contribuiu para a minimização do rearranjo molecular e portanto favoreceu a formação de espécies $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ sem cocrystalização. Porém, a presença de cristais alaranjados entre os produtos evidenciou a presença de um excesso de ferro(III) no meio reacional. Sendo assim, novos testes foram realizados diminuindo-se tanto o tempo de refluxo quanto a proporção Fe:V na mistura reacional (Tabela 4.4, reação 3). A partir desta modificação, cristais verdes escuros ($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph-3}}$) foram finalmente obtidos sem

mistura com o reagente de partida, os quais apresentaram somente um sinal no espectro de RMN de ^1H em 11,6 ppm (Figura 4.19-(3)).

Estes resultados indicam que a constante de equilíbrio da etapa de formação do core $\{\text{V}(\text{L}^{\text{Ph}})_2\}^{3-}$ (segunda etapa da reação) seja baixa. Assim, o emprego de razões molares Fe:V menores do que três evita um largo excesso de unidades $\{\text{Fe}(\text{dpm})_2\}^+$ na mistura reacional e minimiza a formação da espécie tetranuclear homometálica ao final do processo. Além disso, a mudança no tempo de refluxo na terceira etapa (Tabela 4.4) visa evitar que a energia térmica fornecida aos componentes da mistura reacional durante o aquecimento prolongado contribua para uma redistribuição dos ligantes alcóxidos e β -dicetonatos entre os diferentes metais, levando à destruição do core contendo vanádio(III) previamente formado.

Os teores de carbono e hidrogênio (Tabela 4.22) obtidos para os cristais **Fe₃VL^{Ph}-1** e **Fe₃VL^{Ph}-3** estão de acordo com a formulação $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6] \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, ou seja, o produto apresentaria glyme como solvente de cristalização, assim como foi observado para o análogo **Fe₃CrL^{Ph}**.⁶³ Já os resultados da dosagem de metal para o composto **Fe₃VL^{Ph}-3**, apresentados na Tabela 4.22, indicam uma possível contaminação (baixa) dos cristais por espécies **Fe₄L^{Ph}**. Esta contaminação seria de cerca de 7% em massa, como indicado na tabela abaixo.

Tabela 4.22. Resultados da análise elementar dos produtos **Fe₃VL^{Ph}**

Teores (% m/m)	C	H	Fe	V	Relação (% m/m) Fe ₃ V:Fe ₄
Calculados para $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6] \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	61,19	8,33	9,48	2,88	100:0
Obtidos para Fe₃VL^{Ph}-1	60,45	8,08	–	–	–
Obtidos para Fe₃VL^{Ph}-3	59,68	8,06	9,16	2,52	92,7 : 7,3
Erro relativo na análise de Fe₃VL^{Ph}-3 (%)	2,47	3,24	3,38	12,5	–
Teores para Fe₃VL^{Ph}-3 corrigidos pelo erro percentual médio da dosagem de C, H e Fe (3,03%)	61,49	8,30	9,44	2,60	92,75 : 7,25

Uma análise cuidadosa dos dados da Tabela 4.22 revela que, tanto para **Fe₃VL^{Ph}-1** quanto para **Fe₃VL^{Ph}-3**, todos os elementos analisados apresentam

teores mais baixos do que os calculados para a formulação esperada, sendo que o erro relativo percentual na análise de vanádio é significativamente mais alto do que o observado para os demais elementos. Estes teores consistentemente mais baixos podem indicar a presença de um baixo teor de impureza inorgânica (possivelmente LiCl) nas amostras enviadas para análise.

Nas análises de C, H e Fe em **Fe₃VL^{Ph}-3**, os erros relativos percentuais, calculados pela expressão:

$$\text{Erro relativo (\%)} = \frac{|\text{Valor obtido} - \text{Valor esperado}|}{\text{Valor esperado}} \times 100$$

são similares entre si (erro relativo percentual médio de 3,03%), a despeito do fato dos métodos de análise serem significativamente distintos: análise por combustão no caso de C e H e análise espectroscópica (espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, ICP-OES) para Fe. Já o erro na determinação espectroscópica de vanádio (12,5%, também feita por ICP) foge claramente deste padrão e deve ser levado em consideração quando se analisa os resultados das demais sínteses descritas nesta tese.

Os espectros de absorção no infravermelho registrados para os cristais de **Fe₃VL^{Et}** e **Fe₃VL^{Ph}** (Figura 4.20) são bastante similares. A Tabela 4.23 apresenta uma atribuição tentativa, baseada na literatura, para as principais bandas observadas.

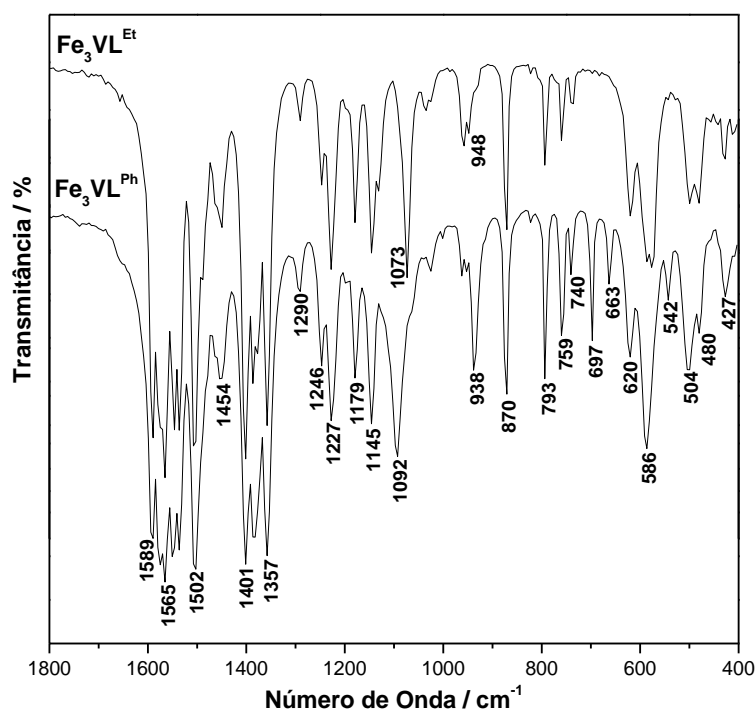


Figura 4.20. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para os produtos $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}\text{-3}$ e $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-1}$ pulverizados em KBr na região de 1800 a 400 cm^{-1} .

Tabela 4.23. Absorções características dos compostos $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$. Valores expressos em cm^{-1}

Atribuição tentativa ^{35,52}	$\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$
$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{C})$	1589, 1565, 1545
$\nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$	1507, 1449
$\delta(\text{CH}_3)$	1401, 1357
$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$	1290
$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	1179, 1145
$\nu(\text{C}-\text{O}$ do álcool tripédico)	1092
$\nu(\text{M}-\text{O}-\text{M})$	870
$\pi(\text{CH})$	793
$\omega(\text{CH})$ aromático	697
Deformação do anel + $\nu(\text{M}-\text{O})$	620
$\nu(\text{V}-\text{O})_{\text{tripédico}}$	586
$\nu(\text{Fe}-\text{O})_{\beta\text{-dicetonato}}$	504, 480
Deformação do anel quelato (β -dicetonato)	427

A diferença mais significativa no contexto deste trabalho encontra-se na região de energia mais baixa, em que se detecta o estiramento $\nu(\text{M}-\text{O}_{\text{alcóxido}})$. Na comparação dos dois espectros da Figura 4.20, é possível observar que em $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-1}$ há a presença de duas bandas nesta região, em 586 e 576 cm^{-1} , uma

delas devida à presença da espécie cocrystalizada $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$. Já no sistema $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$, para o qual as análises por RMN de ^1H e dosagem de metal indicam que o produto $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph-3}}$ possui uma pureza elevada, é observada somente uma banda relativa à vibração V–O em 586 cm^{-1} . A banda em 1092 cm^{-1} no espectro de $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph-3}}$ é relativa ao estiramento C–O do alcóxido tripédico e está levemente deslocada quando comparada com a absorção análoga registrada para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ em 1073 cm^{-1} .

A estrutura molecular de $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph-3}}$, determinada por difratometria de raios X de monocristal, é apresentada na Figura 4.21. As principais informações relativas à coleta e o refinamento dos dados são apresentadas na Tabela 4.24, enquanto os ângulos e os comprimentos de ligação selecionados estão listados nas Tabela 4.25 e Tabela 4.26.

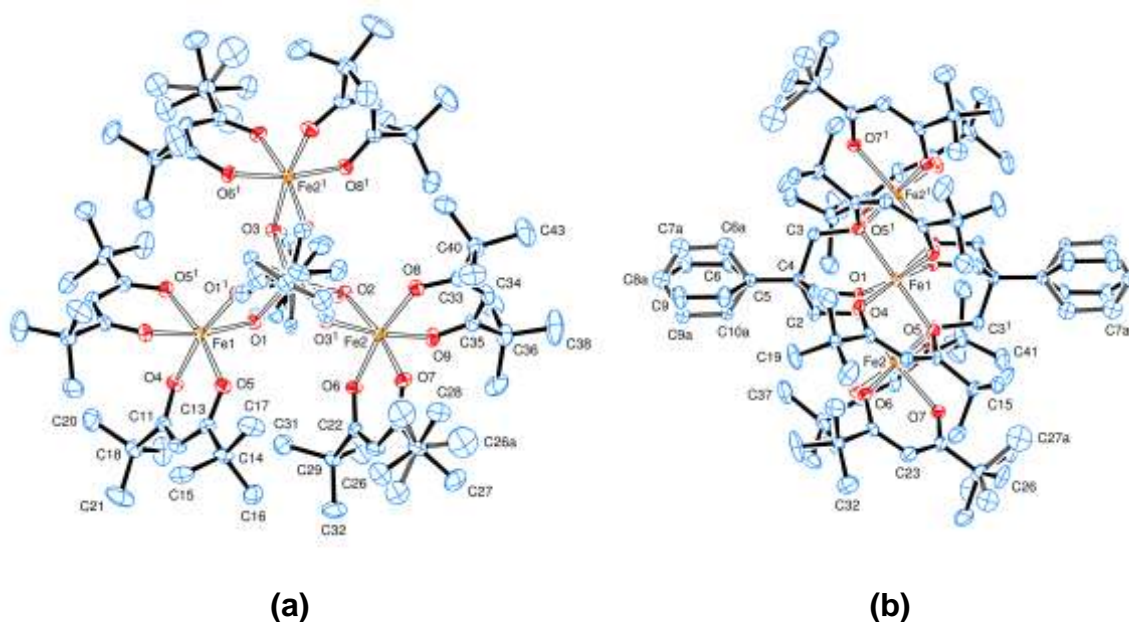


Figura 4.21. Representações ORTEP da estrutura molecular de $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph-3}}$ (a) Visão total da molécula com o esquema de numeração de átomos. O eixo C2 passa através dos átomos Fe1 e V3. Os átomos de hidrogênio foram omitidos e os elipsoides térmicos foram desenhados com 50% de probabilidade; (b) visualização das orientações alternativas geradas por desordem cristalográfica nos grupos Bu^t do ligante dpm^- e nas fenilas do ligante $(\text{L}^{\text{Ph}})^{3-}$.

O produto $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ cristaliza no mesmo grupo espacial monoclinico (C2/c) que os complexos $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$ e $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Ph}}$ descritos na literatura.^{28,63} Como observado para os sistemas similares já descritos nesta tese, os cristais difratam fracamente em ângulos elevados e apresentam desordem nos grupos Bu^t do ligante dpm^- e nas fenilas do ligante $(\text{L}^{\text{Ph}})^{3-}$ (Figura 4.21b). Confirmando os resultados da análise elementar, observou-se a presença de uma molécula de glyme por molécula do

complexo como solvente de cristalização; esta molécula de solvente também apresenta desordem cristalográfica.

Tabela 4.24. Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura de **Fe₃VL^{Ph}-3**

Fórmula unitária	$C_{86}H_{136}Fe_3O_{18}V \cdot C_4H_{10}O_2$	
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	1766,55	
Dimensões do cristal (mm)	0,60 × 0,13 × 0,13	
Temperatura de coleta dos dados (K)	100(2)	
Comprimento da onda de radiação (Å)	0,71073 (Mo, K_{α})	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$C2/c$	
Parâmetros reticulares	$a = 19,241(3)\ \text{\AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21,437(3)\ \text{\AA}$	$\beta = 108,743(4)^\circ$
	$c = 24,608(4)\ \text{\AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume da cela unitária (\AA^3)	9612(2)	
Número de fórmulas unitárias na cela, Z	4	
Densidade calculada ($g\ cm^{-3}$)	1,221	
Coeficiente de absorção (mm^{-1})	0,601	
$F(000)$	3788	
Faixa de coleta de dados (ângulo θ°)	2,849 a 24,999	
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-22 \leq h \leq 22, -25 \leq k \leq 25, -29 \leq l \leq 29$	
Número de reflexões coletadas	139734	
Número de reflexões independentes	8464 [R(int) = 0,073]	
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma(I)$)	6812	
Número de parâmetros refinados em F^2	558	
Goodness-of-fit em F^2	1,071	
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,57 and -0,60 e \AA^{-3}	
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,038, wR_2 = 0,098$	
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,055, wR_2 = 0,106$	

*Calculado de acordo com a definição do programa SHELXS-2013;³² Coleta de dados e resolução da estrutura - Pacote WinGX;³⁴ Refinamento - SHELXL – 2013;^{32b,33} Diagramas-ORTEP-3 para Windows.³⁴

Tabela 4.25. Ângulos selecionados para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}-3$

Ângulos / °		
$M_{\text{periférico}} \cdots M_{\text{central}} \cdots M_{\text{periférico}}$	$\text{Fe1} \cdots \text{V3} \cdots \text{Fe2}$	118,97*
	$\text{Fe2} \cdots \text{V3} \cdots \text{Fe3}$	122,07*
$M_{\text{periférico}} \cdots M_{\text{periférico}} \cdots M_{\text{periférico}}$	$\text{Fe2} \cdots \text{Fe1} \cdots \text{Fe3}$	61,10*
	$\text{Fe1} \cdots \text{Fe2} \cdots \text{Fe3}$	59,45*
$O_{\text{tripédico}}-M_{\text{central}}-O_{\text{tripédico}}$	$O1-O3-O2$	89,37(6)
	$O1-V3-O2^i$	159,89(6)
	$O1-V3-O1^i$	79,14(8)
	$O3^i-V3-O3$	160,05(9)
	$O3-V3-O1$	88,77(6)
	$O2-V3-O2^i$	105,98(9)
	$O3-V3-O2^i$	78,73(6)
	$O3-V3-O2$	89,25(6)
	$O3-V3-O1^i$	106,77(6)
	$V3-O1-Fe1$	101,05(7)
$M_{\text{central}}-O_{\text{tripédico}}-M_{\text{periférico}}$	$V3-O2-Fe2$	100,95(7)
	$V3-O3-Fe2^i$	101,47(7)
	$O1-Fe1-O4$	95,15(6)
$O_{\text{tripédico}}-M_{\text{periférico}}-O_{\text{dicetonato}}$	$O1-Fe1-O4^i$	168,47(6)
	$O1-Fe1-O5$	102,47(6)
	$O1-Fe1-O5^i$	86,64(6)
	$O2-Fe2-O6$	89,61(6)
	$O2-Fe2-O8$	99,26(6)
	$O2-Fe2-O7$	168,26(6)
	$O2-Fe2-O9$	93,98(6)
	$O3^i-Fe2-O8$	89,92(6)
	$O3^i-Fe2-O7$	91,07(6)
	$O3^i-Fe2-O6$	98,31(6)
	$O3^i-Fe2-O9$	170,88(6)
	$O1-Fe1-O1^i$	78,76(8)
	$O2-Fe2-O3^i$	78,78(6)
	$O4-Fe1-O5$	85,13(6)
$O_{\text{dicetonato}}-M_{\text{periférico}}-O_{\text{dicetonato}}$	$O4-Fe1-O4^i$	92,44(9)
	$O4-Fe1-O5^i$	86,79(6)
	$O5-Fe1-O5^i$	168,31(9)
	$O6-Fe2-O8$	168,95(6)
	$O6-Fe2-O9$	87,07(7)
	$O6-Fe2-O7$	86,01(6)
	$O8-Fe2-O9$	85,76(6)
	$O8-Fe2-O7$	86,49(6)
	$O9-Fe2-O7$	96,67(7)

Valores obtidos pelo programa Mercury, ref. 53.

Tabela 4.26. Distâncias interatômicas selecionadas para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}-3$

<i>Distâncias / Å</i>		<i>(Fe₃VL^{Ph}-3)</i>
$M_{\text{central}} \cdots M_{\text{periférico}}$	V3 \cdots Fe1	3,056 [*]
	V3 \cdots Fe2	3,062 [*]
$M_{\text{periférico}} \cdots M_{\text{periférico}}$	Fe1 \cdots Fe2	5,270 [*]
	Fe2 \cdots Fe3	5,358 [*]
$M_{\text{central}}-\text{O}_{\text{tripédico}}$	V3—O1	1,9755(15)
	V3—O2	1,9953(15)
	V3—O3	1,9680(14)
$M_{\text{periférico}}-\text{O}_{\text{tripédico}}$	Fe1—O1	1,9834(15)
	Fe2—O2	1,9744(15)
	Fe2—O3 ⁱ	1,9870(15)
$M_{\text{periférico}}-\text{O}_{\text{dicetonato}}$	Fe1—O4	2,0029(15)
	Fe1—O5	2,0323(15)
	Fe2—O6	1,9880(15)
	Fe2—O7	2,0148(15)
	Fe2—O8	1,9995(15)
	Fe2—O9	2,0004(15)

Valores obtidos pelo programa Mercury, ref. 53.

Na estrutura tetranuclear, os três centros de ferro(III) estão arranados de uma forma triangular quase perfeita (Tabela 4.25) e são coplanares com o centro de vanádio(III). Um eixo de simetria C_2 passa através dos átomos Fe1 e V3. O grupamento fenila, no ligante tripédico, encontra-se desordenado em duas orientação possíveis (Figura 4.21b).

O átomo de vanádio(III) central (V3) está coordenado de maneira facial aos três oxigênios de cada alcóxido tripédico. Cada centro de ferro(III), por sua vez, encontra-se coordenado a dois ligantes β -dicetonatos, dpm^- , e a um oxigênio de cada ligante tripédico, os quais fazem ponte entre os centros metálicos periféricos de ferro(III) e o íon central vanádio(III). O arranjo de coordenação ao redor de cada íon Fe^{III} é aproximadamente octaédrico; já no caso do íon V^{III} central, a geometria octaédrica é bastante distorcida (Tabela 4.25).

A Tabela 4.27 traz uma comparação entre algumas das distâncias interatômicas observadas para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$, ambos sintetizados pela rota de três etapas empregada neste trabalho. Mais uma vez, observa-se dimensões menores para o composto contendo cromo(III) na parte central do complexo e isto é um reflexo do menor raio iônico deste íon quando comparado com o vanádio(III).

Tabela 4.27. Comparação de dimensões moleculares selecionadas entre os complexos $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ e $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$. Temperaturas de coleta de dados entre parênteses

Distâncias médias (Å) em complexos $\text{M}''_3\text{M}'\text{L}^{\text{Ph}}$ (a)	$\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Ph}}$ (293 K)	$\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ (100 K)
$\text{M}_{\text{central}}-\text{O}_{\text{tripédico}}$	1,952(2)	1,9796(14)
$\text{M}_{\text{periférico}}-\text{O}_{\text{tripédico}}$	1,978(2)	1,9816(15)
$\text{M}_{\text{periférico}}-\text{O}_{\text{dicetona}}$	1,998(3)	2,0063(15)
$\text{M}_{\text{central}}\cdots\text{C}_{\text{central}}^{(b)}$	3,015	3,051
$\text{M}_{\text{central}}\cdots\text{M}_{\text{periférico}}$	3,021	3,060
$\text{M}_{\text{periférico}}\cdots\text{M}_{\text{periférico}}$	5,232	5,299
Raios iônicos efetivos para M' (Å) ^(c)	0,615	0,64

(a) $\text{M}' = \text{M}_{\text{central}}$ e $\text{M}'' = \text{M}_{\text{periférico}}$; (b) $\text{C}_{\text{central}}$ = átomo de carbono central no ligante tripédico, $[\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3]^{3-}$; (c) raio iônico efetivo para espécies hexacoordenadas e em ambiente de spin alto no caso de Fe^{III} , ref. 54.

Estudos de estabilidade do complexo $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ em solução mantida ao ar também foram conduzidos por RMN de ^1H (Figura 4.22). O comportamento desta espécie é similar ao apresentado por $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$, em que o sinal de ressonância relativo aos hidrogênios metílicos do β -dicetonato em 11,6 ppm diminui gradativamente de intensidade até praticamente desaparecer, enquanto dois novos sinais surgem em 12,8 e 10,4 ppm, gerados por complexos monoméricos de ferro(III) e pelo agregado $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Ph}}$, respectivamente. Concomitantemente, há o aparecimento de sinais agudos em 1,07 e 17,01 ppm, relativos ao grupo *terc*-butila e ao hidrogênio enólico da Hdpm livre. O sinal em 14,2 ppm é atribuído tentativamente aos hidrogênios da posição *para* do anel aromático dos alcóxidos tripédicos.

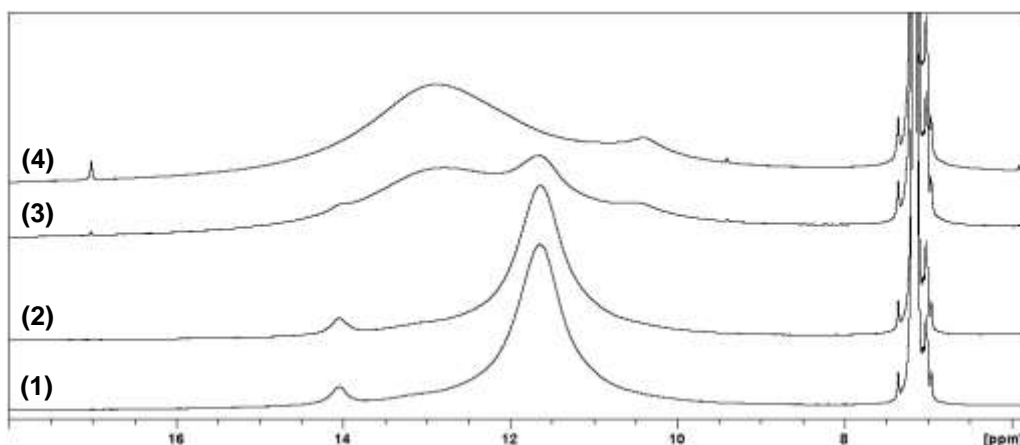


Figura 4.22. Estudos de estabilidade ao ar do produto **Fe₃VL^{Ph}-3** por RMN de ¹H (400,13 MHz): **(1)** amostra recém-preparada; **(2)** após 1 dia de estocagem no tubo de RMN; **(3)** após 8 dias; **(4)** após 16 dias. Todos os espectros foram registrados em solução com C₆D₆ a 303 K.

4.2.3. Sínteses realizadas com M' = Ti^{III} e M'' = Fe^{III}

No intuito de aumentar ainda mais o momento magnético de spin total da molécula tetranuclear [M''₃M'(L^R)₂(dpm)₆] e assim obter uma resposta magnética mais acentuada proveniente do SMM, foram realizadas tentativas de síntese do complexo tetranuclear *star-shaped* a partir de um sal de titânio(III) (d¹). Neste caso o produto desejado, [Fe₃Ti(L^{Et})₂(dpm)₆], caso se mostrasse também ferrimagnético como os demais complexos da série, poderia apresentar um estado fundamental com **S_{total} = 7**.

As duas sínteses realizadas pela metodologia padrão (seção 4.1.5, Tabela 4.5) produziram materiais microcristalinos alaranjados contaminados com sais de lítio, com os quais foram realizadas as primeiras análises por RMN.

A análise de RMN de ¹H vem se mostrando muito eficaz na identificação de diferentes espécies M₄ em solução. A Figura 4.23 apresenta o espectro de RMN de ¹H registrado a 303 K para estes produtos microcristalinos contaminados com sais inorgânicos das duas reações realizadas. Observa-se somente um sinal de ressonância em 10,5 ppm, região esta típica de agregados Fe₄ segundo os estudos realizados por Accorsi e colaboradores.²⁸ Este resultado indica que o produto desta síntese seja provavelmente o complexo tetranuclear de ferro(III) puro, **Fe₄L^{Et}**. Desta forma, a recristalização deste material foi realizada ao ar através da extração do produto de interesse em hexano, seguida da evaporação lenta do solvente, formando cristais alaranjados (**A**) cuja caracterização é descrita a seguir.

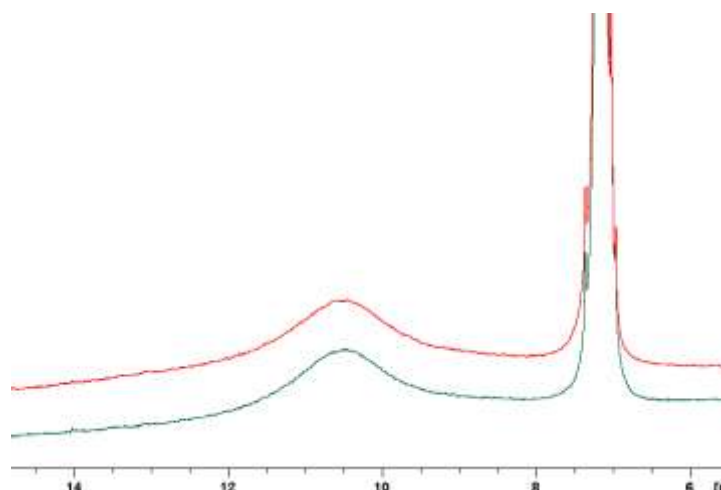


Figura 4.23. Espectros de RMN de ^1H (400,13 MHz) registrados em C_6D_6 a 303 K para os produtos microcristalinos alaranjados contaminados com sais de lítio da primeira e segunda reações (linhas vermelha e verde respectivamente, seção 4.1.5).

Os resultados da análise elementar (teores de carbono e hidrogênio) nestes cristais alaranjados foram compatíveis com a formulação do complexo de interesse, $[\text{Fe}_3\text{M}'(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ (Tabela 4.28). A comparação dos espectros IV-TF registrados para **A** e **Fe₃VL^{Et}-1** (Figura 4.24) também indica a formação de um agregado M_4 , uma vez que os espectros são praticamente sobreponíveis. Porém, tanto este resultado quanto o da análise elementar não são uma evidência da incorporação de titânio(III) ou ferro(III) no centro do produto, pois todos os agregados metálicos com esta mesma topologia apresentam espectros de IV-TF e teores de carbono e hidrogênio muito similares.

Tabela 4.28. Resultados da análise elementar para o produto **A**

Teores (% m/m)	C	H
Calculados para $[\text{Fe}_3\text{Ti}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$	59,39	8,69
Calculados para $[\text{Fe}_3\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$	59,10	8,65
Obtidos para A	58,73	8,64

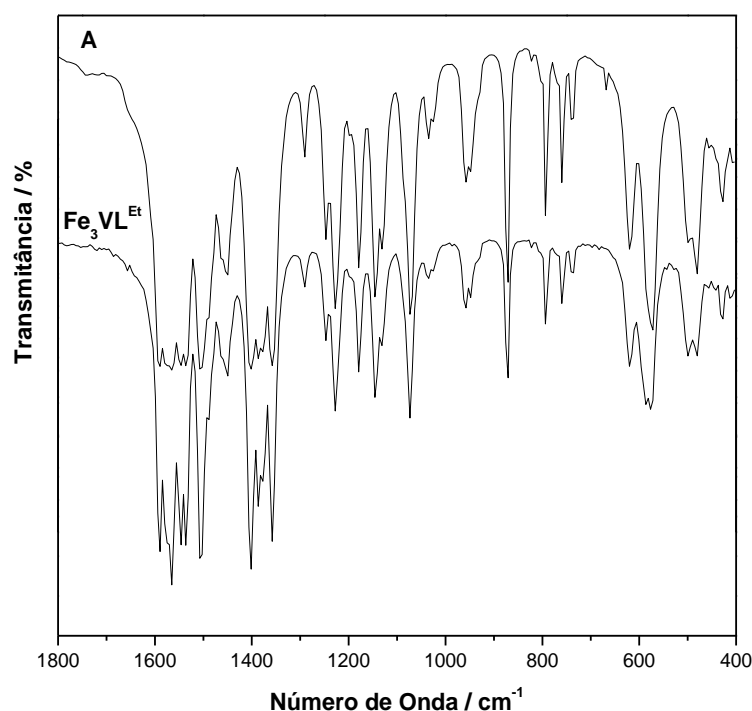


Figura 4.24. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}\text{-1}$ e **A** pulverizados em KBr, na região de 1800 a 400 cm^{-1} .

Os microcristais de **A** também tiveram seu padrão de difração analisados por difratometria de raios X de pó. A Figura 4.25 apresenta o difratograma registrado para **A**, juntamente com o padrão de difração do complexo $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$, o qual foi gerado a partir do respectivo arquivo cif (*Crystallographic Information File*, dados obtidos por difratometria de raios X de monocristal) com o programa Mercury.⁵³ O mesmo padrão de difração é observado nos dois difratogramas, indicando que a técnica de DRX de pó pode servir como uma ferramenta de análise na identificação de agregados M_4 . No entanto, esta análise não diferencia os íons metálicos centrais e, consequentemente, não permite conclusões sobre a pureza do composto formado.

Já a análise de **A** por difratometria de raios X de monocristal revelou que, assim como nos outros sistemas estudados, os cristais difratam fracamente e apresentam desordem cristalográfica, tanto na metila (C9) do alcóxido tripédico $(\text{L}^{\text{Et}})^{3-}$ quanto nas metilas de um dos ligantes β -dicetonato, como pode ser observado na Figura 4.26. Os principais dados cristalográficos são apresentados na Tabela 4.29, enquanto os ângulos e os comprimentos de ligação selecionados estão listados na Tabela 4.30.

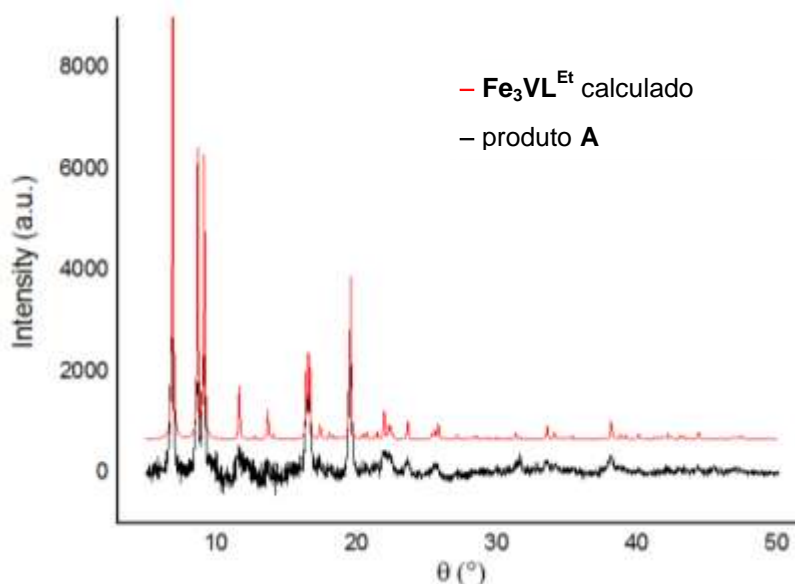


Figura 4.25. Comparação entre o difratograma de raios X de pó do produto **A** (linha preta) e o padrão de difração de pó do complexo $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ (linha vermelha). Este último foi calculado com o programa Mercury,⁵³ a partir do arquivo cif depositado no Centro de Dados Cristalográficos de Cambridge (CCDC) com o número de referência 968842.

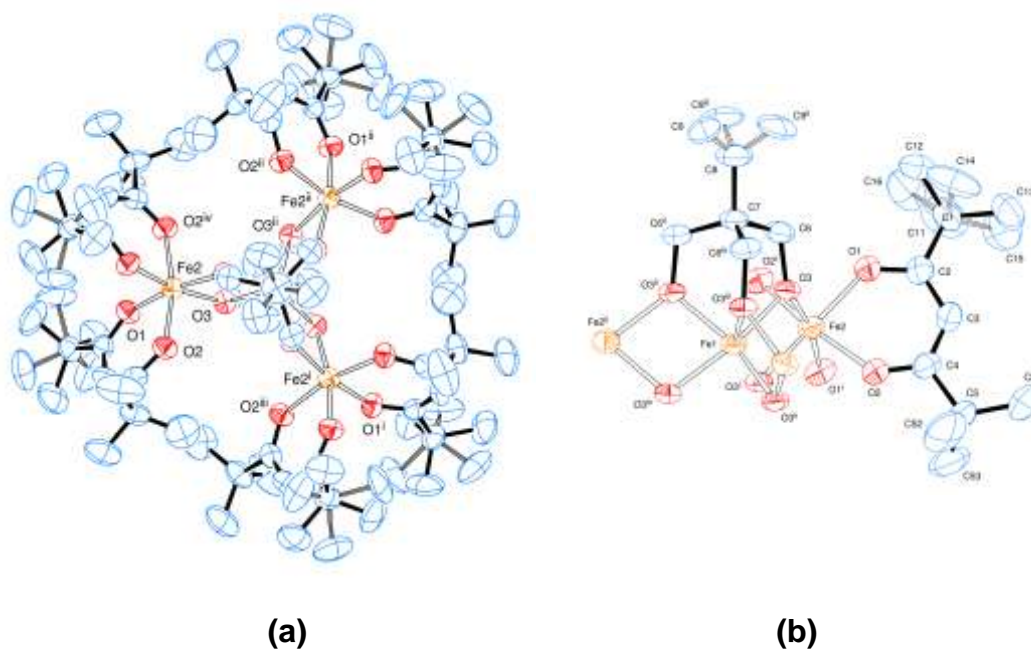


Figura 4.26. Representações da estrutura molecular de **A** (a) Visão total da molécula, perpendicular ao eixo C_3 . Os átomos de hidrogênio foram omitidos e os elipsoides térmicos foram desenhados com 30% de probabilidade. (b) Ênfase no modo de coordenação dos ligantes tripédico e β -dicetonato, com o esquema de numeração dos átomos. O carbono C9 é igualmente desordenado em três posições equivalentes ao redor do eixo C_3 ; há desordem cristalográfica também nos carbonos do grupo Bu^t do ligante dpm^- .

O complexo **A** cristaliza no mesmo grupo espacial de elevada simetria (sistema trigonal, grupo $R\text{-}3c:h$) que os complexos $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ e $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$. A estrutura de **A** é análoga à destes complexos, com um átomo metálico central de Fe^{III} hexacoordenado, ligado a dois ligantes tripédicos $(\text{L}^{\text{Et}})^{3-}$ (Figura 4.26a). Cada dois

átomos de oxigênio destes ligantes fazem ponte com um íon ferro(III) adjacente, gerando o arranjo triangular dos íons metálicos periféricos. Dois ligantes β -dicetonatos (dpm^-) completam a esfera de coordenação de cada centro periférico de ferro(III) e levam a um ambiente octaédrico distorcido para estes íons.

Tabela 4.29. Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura de **A**

Fórmula unitária	$\text{C}_{78}\text{H}_{136}\text{Fe}_4\text{O}_{18}$
Massa molar (g mol^{-1})	1585,26
Dimensões do cristal (mm)	0,357 x 0,167 x 0,125
Temperatura de coleta dos dados (K)	250
Comprimento da onda de radiação (\AA)	0,71073 (Mo, K_α)
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	$R\text{-}3c:h$
Parâmetros reticulares	$a = 16,5130 (9) \text{\AA}$ $\alpha = 90$
	$b = 16,5130 (9) \text{\AA}$ $\beta = 90$
	$c = 57,924 (3) \text{\AA}$ $\gamma = 120$
Volume da cela unitária (\AA^3)	13678,6(17)
Número de fórmulas unitárias na cela, Z	6
Densidade calculada (Mg m^{-3})	1,155
Coeficiente de absorção (mm^{-1})	0,681
$F(000)$	5112
Faixa de coleta de dados (ângulo θ°)	2,934 to 22,497
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -62 \leq l \leq 62$
Número de reflexões coletadas	116147
Número de reflexões independentes	1990 [$R(\text{int}) = 0,047$]
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma(I)$)	1654
Número de parâmetros refinados em F^2	185
<i>Goodness-of-fit</i> em F^2	1,267
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,27 e -0,32 e \AA^{-3}
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,066, wR_2 = 0,139$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,083, wR_2 = 0,144$

*Calculado de acordo com a definição do programa SHELXS-2013;³² Coleta de dados e resolução da estrutura - Pacote WinGX;³⁴ Refinamento - SHELXL – 2013;^{32b,33} Diagramas-ORTEP-3 para Windows.³⁴

Tabela 4.30. Parâmetros geométricos selecionados para **A**

<i>Distâncias interatômicas / Å</i>		(Fe₃CrL^{Et})
M _{central} ...M _{periférico}	Fe... Fe	3,084*
M _{periférico} ...M _{periférico}	Fe ... Fe	5,343*
M _{central} —O _{tripédico}	Fe1—O3	1,984(3)
M _{periférico} —O _{tripédico}	Fe2—O3	1,968(3)
M _{periférico} —O _{dicetonato}	Fe2—O1	2,000(4)
	Fe2—O2	2,003(4)
<i>Ângulos / °</i>		
M _{periférico} ...M _{central} ...M _{periférico}	Fe... Fe... Fe	120,00*
M _{periférico} ... M _{periférico} ...M _{periférico}	Fe... Fe... Fe	60,00*
O _{tripédico} —M _{central} —O _{tripédico}	O3 ⁱⁱⁱ —Fe1—O3	76,97(18)
	O3 ⁱ —Fe1—O3	89,19(13)
	O3 ^v —Fe1—O3	109,9(2)
	O3 ^{iv} —Fe1—O3	155,9(2)
M _{central} —O _{tripédico} —M _{periférico}	Fe2—O3—Fe1	102,64(13)
O _{tripédico} —M _{periférico} —O _{dicetonato}	O3—Fe2—O2	100,24(16)
	O3—Fe2—O2 ⁱⁱⁱ	90,17(15)
	O3—Fe2—O1	92,84(15)
	O3—Fe2—O1 ⁱⁱⁱ	168,75(16)
O _{tripédico} —M _{periférico} —O _{tripédico}	O3 ⁱⁱⁱ —Fe2—O3	77,74(18)
O _{dicetonato} —M _{periférico} —O _{dicetonato}	O2 ⁱⁱⁱ —Fe2—O2	166,7(2)
	O1 ⁱⁱⁱ —Fe2—O1	97,1(2)
	O1—Fe2—O2	85,42(16)
	O1—Fe2—O2 ⁱⁱⁱ	85,76(16)

*Valores obtidos pelo programa Mercury, ref. 53.

A Tabela 4.31 apresenta uma comparação de dados estruturais selecionados para os complexos **A** (**Fe₄L^{Et}**), **Fe₃CrL^{Et}** e **Fe₃VL^{Et}-2**, os quais foram sintetizados pela metodologia de três etapas empregada neste trabalho. Observa-se que o composto **A**, que na realidade corresponde ao complexo homometálico **Fe₄L^{Et}** puro, possui dimensões moleculares levemente superiores às registradas para o complexo **Fe₃VL^{Et}-2**. Este resultado está relacionado com o fato de que o composto **Fe₃VL^{Et}-2** apresenta uma elevada porcentagem da espécie homometálica **Fe₄L^{Et}** cocrystalizada em sua rede cristalina (Tabela 4.16). Estes dados também sugerem

que, embora os raios iônicos de Fe^{III} e V^{III} sejam próximos, a análise difratométrica de cristais que contenham teores maiores da espécie $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ poderia revelar diferenças estruturais mais significativas dentro da série de estruturas análogas $\text{M}''_3\text{M}'\text{L}^{\text{Et}}$. Infelizmente tal análise ainda não foi possível, mas é um dos objetivos da continuidade deste trabalho.

Tabela 4.31. Comparação de dimensões moleculares selecionadas para os complexos **A**, $\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ e $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ -2, sintetizados pela rota sintética em três etapas. Temperaturas de coleta de dados são apresentadas entre parênteses

Distâncias (Å) em complexos $\text{M}''_3\text{M}'\text{L}^{\text{Et}}$ (a)	A (250 K)	$\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$ (293 K)	$\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ (293 K)
$\text{M}_{\text{central}}-\text{O}_{\text{tripédico}}$	1,984(3)	1,949(3)	1,977(2)
$\text{M}_{\text{periférico}}-\text{O}_{\text{tripédico}}$ (média)	1,968(3)	1,963(3)	1,963(2)
$\text{M}_{\text{periférico}}-\text{O}_{\text{dicetona}}$ (média)	2,001(4)	1,996(3)	1,993(2)
$\text{M}_{\text{central}} \cdots \text{C}_{\text{central}}^{(g)}$	3,026	2,986	3,029
$\text{M}_{\text{central}} \cdots \text{M}_{\text{periférico}}$	3,084	3,023	3,075
$\text{M}_{\text{periférico}} \cdots \text{M}_{\text{periférico}}$	5,343	5,237	5,326
Relação $\text{Fe}_4:\text{Fe}_3\text{M}'$ nos cristais / %	100:0	0:100	41,2:58,8
Raio iônico ^(b) de M' / Å	$\text{Fe}^{\text{III}} = 0,645$	$\text{Cr}^{\text{III}} = 0,615$	$\text{V}^{\text{III}} = 0,64$ e $\text{Fe}^{\text{III}} = 0,645$

(a) $\text{M}'' = \text{M}_{\text{periférico}}$ e $\text{M}' = \text{M}_{\text{central}}$; (b) raio iônico efetivo para espécies hexacoordenadas e em ambiente de spin alto no caso de Fe^{III} .⁵⁴

A realização de uma reação *one-pot* para a obtenção do produto desejado, ou seja, uma síntese na qual todos os reagentes foram colocados para reagir em uma única etapa (seção 4.1.6), também levou à formação de um produto de coloração alaranjada (**A-one-pot**), cuja análise por RMN de ^1H revelou novamente um único sinal na região dos hidrogênios dos grupos terc-butilas do $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Et}}$ (10,5 ppm). Estes resultados sugerem que o ambiente de coordenação da unidade $\{\text{M}'(\text{L}^{\text{Et}})_2\}^{3-}$ não seja favorável à coordenação do cátion titânio(III), possivelmente devido à elevada dureza dos átomos doadores. Ainda, considerando-se que a labilidade do titânio(III) frente a reações de substituição de ligantes é ainda mais alta do que a do vanádio(III) (classes II e III de Langford & Gray, respectivamente),⁶⁸ não é surpreendente que a formação ou a manutenção do arcabouço $\text{M}''_3\text{M}'\text{L}^{\text{Et}}$ em solução seja ainda mais difícil com Ti^{III} do que com V^{III} como íon central. Finalmente, todas as referências disponíveis na literatura sobre $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]^{42}$ destacam a alta

sensibilidade do titânio(III), em ambiente de campo ligante fraco, a traços de O₂ e umidade, o que também pode ter contribuído para este resultado.

Em vista dos resultados negativos das duas reações anteriores e no intuito de verificar se o íon titânio(III) realmente não suporta a formação de um arcabouço tetranuclear do tipo *star-shaped*, realizou-se uma tentativa de obtenção do complexo homometálico [Ti₄(L^{Et})₂(dpm)₆] (**Ti₄L^{Et}**). A metodologia escolhida foi similar à empregada para a obtenção de **Fe₃VL^{Et}-LiOBu^t** (seção 4.1.3). Embora o produto daquela reação não tenha apresentado bons resultados de dosagem de vanádio, o que indica a cocristalização da espécie homo(tetra)nuclear de ferro, a rota sintética ainda poderia ser útil para a preparação de agregados homometálicos.

A mistura de reação resultante do procedimento descrito na seção 4.1.7 foi dividida em duas frações: **S1**, que foi resfriada a -20 °C, e **S2**, que antes de ser resfriada foi mantida em refluxo por 3 h. Deste último sistema foi possível a obtenção de dois lotes de cristais azuis escuros (**T-S21** e **T-S22**), que foram ambos analisados por IV-TF e apresentam espectros muito semelhantes, que por sua vez são sobreponíveis ao espectro do complexo dimérico **Ti₂dpm-4h** (Figura 4.27). Observa-se, em particular, que os dois espectros apresentam a banda de absorção em 1058 cm⁻¹, característica do estiramento C–O do metóxido em ponte, e uma banda em 538 cm⁻¹ que se deve a ν(M–O)_{metóxido}. Este resultado sugere que o cristais azuis obtidos desta fração da reação sejam do próprio reagente de partida, [Ti₂(OMe)₂(dpm)₄], o que mais uma vez indica que o ambiente de coordenação do centro metálico no *core* não seja adequado ao íon Ti^{III}. Já a partir da fração **S1** houve precipitação de um pó azul escuro, o qual ainda não foi analisado.

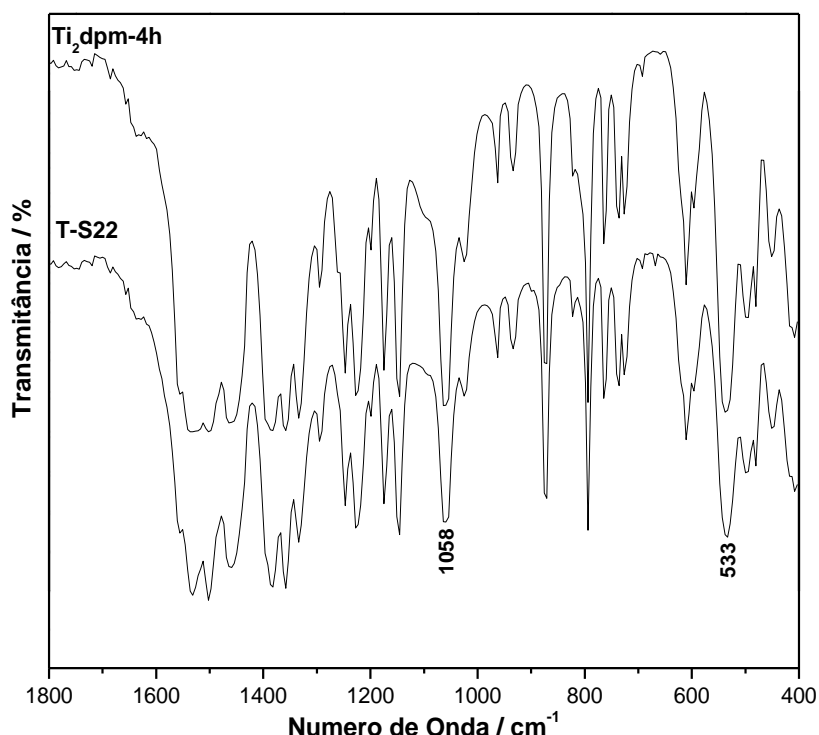


Figura 4.27. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para $\text{Ti}_4\text{L}^{\text{Et}}\text{-S22}$ e $\text{Ti}_2\text{dpm-4h}$ em emulsão com Nujol, na região de 1800 a 400 cm^{-1} .

4.2.4. Sínteses realizadas com $\text{M}' = \text{V}^{\text{III}}$ e $\text{M}'' = \text{Ga}^{\text{III}}$

4.2.4.1. Caracterização do sistema $[\text{Ga}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Et}}$)

No intuito de racionalizar os interessantes resultados das medidas magnéticas realizadas com os diversos lotes do produto $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ e compreender o papel distintivo que o íon vanádio(III) desempenha no comportamento magnético deste SMM, tornou-se necessária a síntese do complexo análogo $[\text{Ga}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Et}}$). O interesse neste composto baseia-se no fato de que os íons gálio(III) são diamagnéticos e, por isso, a resposta magnética apresentada pelas moléculas do produto seria ditada somente pelo íon V^{III} central, que seria então analisado no mesmo ambiente de coordenação em que ele é encontrado no SMM.

Nas primeiras sínteses realizadas, representadas pela **Reação 1** (Tabela 4.6, seção 4.1.8), não foi possível a extração do sólido obtido após o resfriamento da suspensão da terceira etapa, pois este sólido aparentemente se tratava dos subprodutos da reação que contêm Li^+ . A partir da solução-mãe não foi obtido nenhum outro produto sólido, nem mesmo após resfriamento e redução do volume de solvente. Em uma tentativa de se obter algum sólido, foi realizada uma

difusão de vapor de metanol em uma alíquota desta solução-mãe. Como resultado, assim como já observado nos outros sistemas,⁶³ a presença de MeOH levou à formação de cristais do dímero de partida, $[\text{Ga}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$, cuja estrutura foi confirmada por difratometria de raios X de monocristal. Este resultado indica que a presença de solventes coordenantes e próticos pode desfazer os agregados M_4 de interesse e, portanto, seu uso deve ser evitado.

Inicialmente pensou-se que o insucesso deste primeiro conjunto de reações que visavam a síntese de $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ devia-se à aparente deterioração do reagente n-butil-lítio. Uma alternativa foi utilizar outro agente desprotonante, como LiOBu^t , na etapa de formação do alcóxido tripédico. A Figura 4.28 apresenta uma comparação entre os espectros IV-TF registrados para o alcóxido tripédico $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$ obtido com os dois desprotonantes, LiOBu^t e uma solução de n-butil-lítio recém adquirida. Os espectros são bastante similares e não se observa bandas na região acima de 3000 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento das ligações de hidroxilas, o que indica a desprotonação total do álcool. Com base neste resultado, foi então realizado um novo conjunto de sínteses com LiOBu^t na etapa de preparação de $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$.

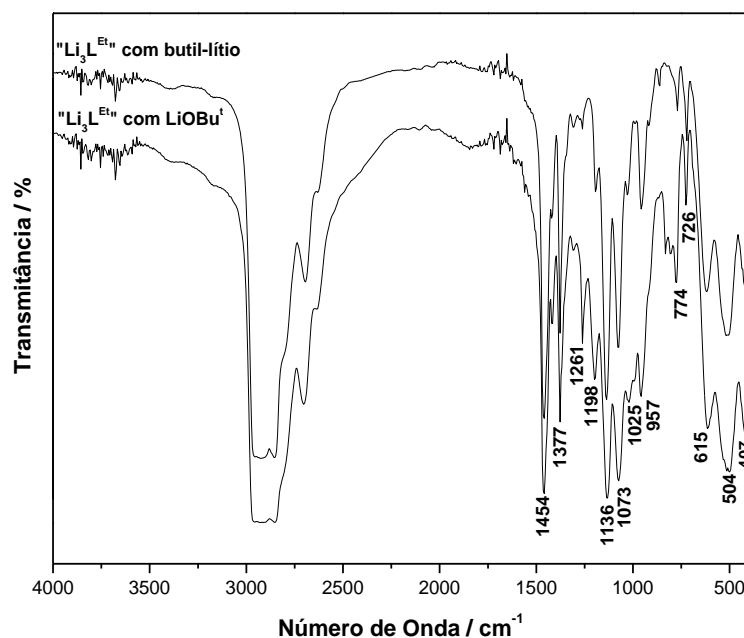


Figura 4.28. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados em Nujol, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , para o alcóxido tripédico $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$ obtido após a desprotonação do respectivo álcool com n-butil-lítio e LiOBu^t .

As sínteses conduzidas por esta metodologia são representadas pela **Reação 2** na Tabela 4.6. Assim como na **Reação 1**, não foi obtido nenhum produto

logo após a terceira etapa e novos testes de cristalização dos produtos tetranucleares foram realizados. Neste contexto, uma parte da solução-mãe foi totalmente seca a vácuo e o sólido resultante foi extraído com thf a frio. O extrato foi então submetido a uma difusão de vapor de glyme, o que gerou, após aproximadamente 30 dias, os cristais denominados **Ga₃VL^{Et}-2**. Os resultados da análise elementar (teores de carbono e hidrogênio) estão de acordo com a proposta estrutural [Ga₃V(L^{Et})₂(dpm)₆], porém as dosagens de metal revelaram um excesso de gálio no produto, indicando, assim como no sistema **Fe₃VL^{Et}**, uma contaminação com a espécie homometálica **Ga₄L^{Et}** (Tabela 4.32).

Tabela 4.32. Resultados da análise elementar dos diversos produtos **Ga₃VL^{Et}**

Teores (% m/m)	C	H	Ga	V	Relação (% m/m) Ga ₃ V:Ga ₄
Calculados para [Ga ₃ V(L ^{Et}) ₂ (dpm) ₆]	57,76	8,45	12,90	3,14	100 : 0
Obtidos para Ga₃VL^{Et}-2	57,15	8,69	14,00	1,90	62,4 : 37,6
Obtidos para Ga₃VL^{Et}-3	57,45	8,39	12,92	2,95	95,2 : 4,8
Erro relativo na análise de Ga₃VL^{Ph}-3 (%)	0,54	0,71	0,16	6,05	-----
Obtidos para Ga₃VL^{Et}-4	57,48	8,49	13,09	2,92	93,5 : 6,5

Desta forma, uma vez que não se obteve sucesso nas sínteses conduzidas com o alcóxido tripédico desprotonado com LiOBu^t, foram realizadas novas sínteses utilizando novamente a metodologia padrão com n-butil-lítio (desta vez recém adquirido) como desprotonante do álcool tripédico, **Reações 3** e **4** (Tabela 4.6). Nestas condições foi possível obter um primeiro sólido o qual foi extraído com hexano e recristalizado a partir de difusão de vapor de glyme, o que produziu os sólidos microcristalinos **Ga₃VL^{Et}-3** e **Ga₃VL^{Et}-4**. Tanto a análise elementar quanto as dosagens de metal (Tabela 4.32) realizadas com estes dois produtos indicaram a formação do composto de interesse, [Ga₃V(L^{Et})₂(dpm)₆] com relações entre os metais Ga:V bem próximas da proporção 3:1 esperada.

Cabe realçar, com base nos dados da Tabela 4.32, que o erro percentual na análise de vanádio foi de novo significativamente maior do que os erros registrados nas dosagens de carbono, hidrogênio e gálio. Cabe ainda observar que, em todas as dosagens de vanádio relatadas nesta tese, o teor obtido é consistentemente menor

do que o valor esperado. Isso pode significar, na realidade, que a percentagem em massa de **Ga₃VL^{Et}** nos produtos listados na Tabela 4.32, assim como de outras espécies heterometálicas em tabelas análogas desta tese, seja maior do que os percentuais calculados até o momento. Em outras palavras, é possível que este erro analítico (sistemático) na dosagem de vanádio esteja sugerindo um grau de pureza menor dos cristais do que o real. Esta suposição ainda carece de verificação experimental, o que é um dos objetivos da continuidade deste trabalho.

Os espectros de IV-TF dos cristais **Ga₃VL^{Et}-2**, **Ga₃VL^{Et}-3** e **Ga₃VL^{Et}-4** são sobreponíveis e muito próximos do registrado para a espécie **Fe₃VL^{Et}** (Figura 4.29). No espectro de **Ga₃VL^{Et}** observa-se a presença da banda característica do estiramento C-O do ligante tripédico em 1073 cm⁻¹ e a banda referente ao $\nu(\text{M}-\text{O}_{\text{tripédico}})$ em 610 cm⁻¹. Esta última se apresenta um pouco deslocada para um número de onda maior em relação àquela registrada para o composto **Fe₃VL^{Et}** em 586 cm⁻¹.

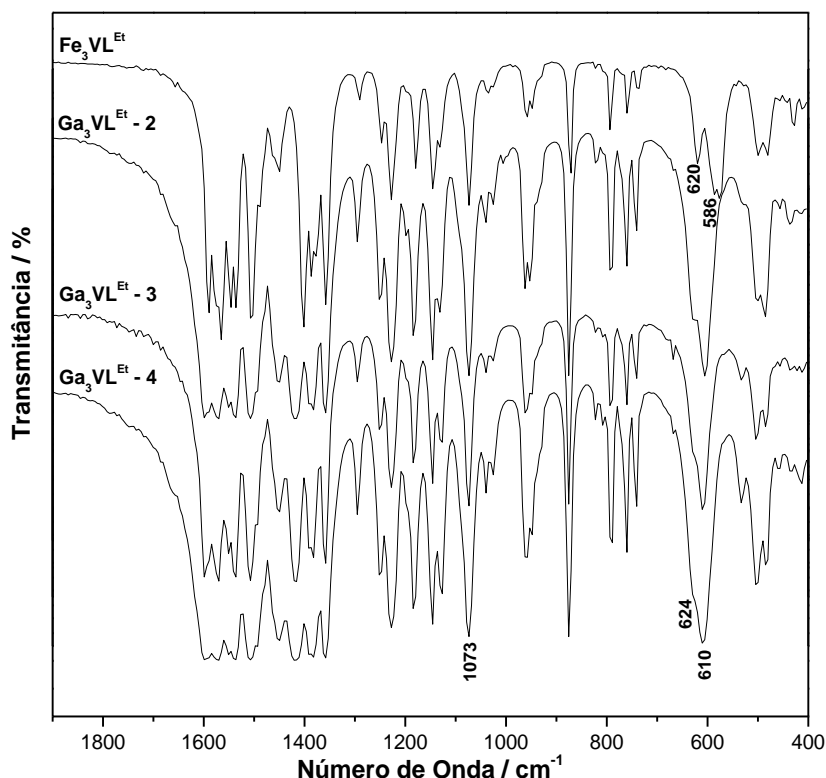


Figura 4.29. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados na região de 1800 a 400 cm⁻¹ para **Ga₃VL^{Et}-2**, **Ga₃VL^{Et}-3**, **Ga₃VL^{Et}-4** e **Fe₃VL^{Et}-1**. Todos os sólidos foram pulverizados e prensados com KBr.

Os cristais de $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ também difratam fracamente e apresentam um alto grau de desordem cristalográfica, associada principalmente aos grupos *terc*-butila dos dicetonatos e à etila dos alcóxidos tripédicos. Por isso, os dados cristalográficos coletados para este produto ainda estão em fase de refinamento. Apesar disso, a análise dos cristais de $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ comprova a estrutura molecular esperada tipo *star-shaped*. No caso da combinação gálio(III)/vanádio(III), a diferença nas densidades eletrônicas dos dois íons é suficientemente alta para poder distinguir os sítios ocupados pelos dois metais por DRX de monocristal.

A amostra $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ -3 foi enviada recentemente para medidas magnéticas no LaMM na Universidade de Florença. Os resultados obtidos até o momento confirmam um valor de g próximo a 1,7, com um parâmetro de desdobramento de campo zero (D) grande e positivo para o complexo. O composto é silencioso na análise por RPE em banda W e está sendo analisado, no momento, por RPE de alta frequência no *Grenoble High Magnetic Field Laboratory* (CNRS, França) com a colaboração dos professores Roberta Sessoli, Lorenzo Sorace e da Dra. Anne Laure Barra. Estes resultados preliminares são compatíveis com os esperados para vanádio(III) em ambiente octaédrico trigonalmente distorcido⁷⁵ e ainda terão que ser completados antes que se possa compreender, em maior detalhe, o comportamento magnético decorrente da presença do vanádio(III) na posição central dos complexos $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ descritos na seção 4.2.2.1 desta tese.

4.2.4.2. Caracterização do sistema $[\text{Ga}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$)

A dificuldade na obtenção e cristalização do produto $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Et}}$, preparado a partir do pré-ligante tripédico 1,1,1-tris(hidroximetil)propano, levou-nos à tentativa de obter um complexo análogo com o pré-ligante 1,1,1-tris(hidroximetil) fenilmetano ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}}$), pois a utilização deste último modifica as propriedades de solubilidade do produto final.

A metodologia padrão proposta para a obtenção de agregados $[\text{M}''_3\text{M}'(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$ foi testada novamente na formação do complexo $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$. Assim como no sistema $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$, foram avaliadas diferentes condições experimentais incluindo o tempo de refluxo e a proporção Ga:V para a obtenção do produto, como pode ser observado nas Tabela 4.8 Tabela 4.9 (seção experimental 4.1.9). As duas condições avaliadas levaram à obtenção de materiais cristalinos: $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ -1, de

coloração castanha clara, e **Ga₃VL^{Ph}-2**, de coloração verde clara, após a redução de volume e o resfriamento da solução-mãe (seção 4.1.9).

Os espectros de IV-TF dos cristais **Ga₃VL^{Ph}-1** e **Ga₃VL^{Ph}-2** são sobreponíveis e muito similares ao registrado para **Fe₃VL^{Ph}** (Figura 4.30). Nos complexos heterometálicos com gálio(III) e o ligante (L^{Ph})³⁻, a banda característica do estiramento C-O do ligante tripédico é observada em 1097 cm⁻¹ e a banda referente ao $\nu(\text{M}-\text{O}_{\text{tripédico}})$ em 605 cm⁻¹. Estas regiões são próximas daquelas já relatadas nesta tese para **Fe₃VL^{Ph}** em 1092 cm⁻¹ e em 586 cm⁻¹, respectivamente.

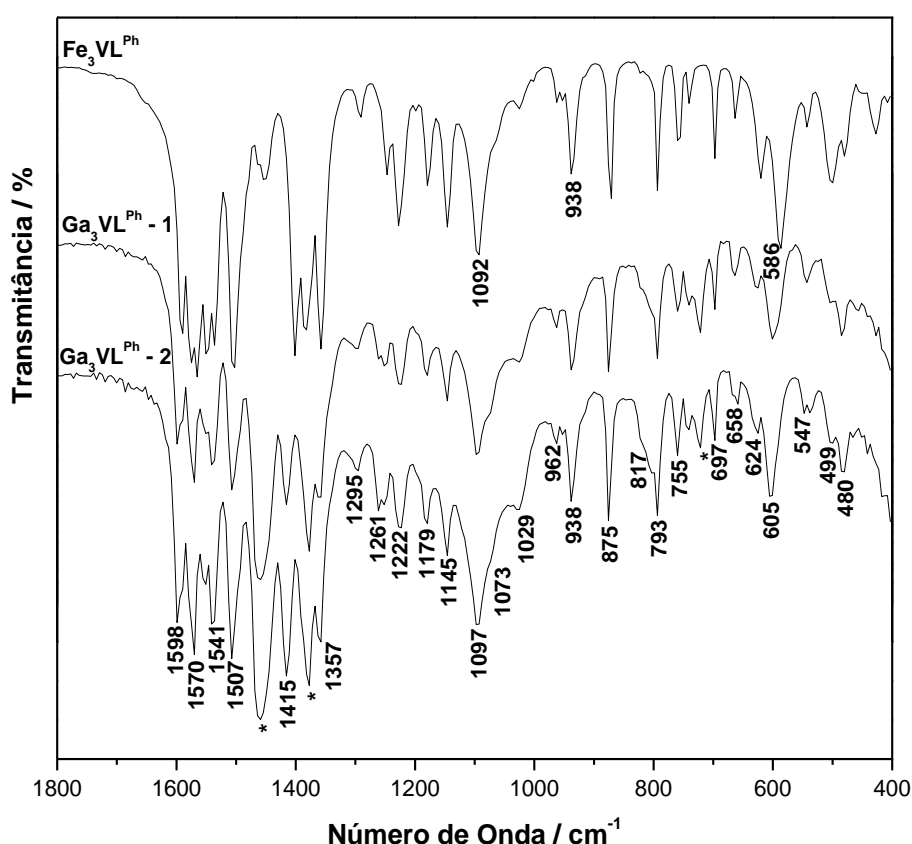


Figura 4.30. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados na região de 1800 a 400 cm⁻¹ para **Ga₃VL^{Ph}-1** e **Ga₃VL^{Ph}-2**, ambos em emulsão com Nujol, e **Fe₃VL^{Ph}** (pulverizado em KBr). Bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 1460 ($\delta(\text{C-H, CH}_2)$), 1377 ($\delta(\text{C-H, CH}_3)$) e 721 ($\rho(\text{C-H, CH}_2)$).

Os teores de carbono e hidrogênio, bem como as dosagens de metal para os compostos **Ga₃VL^{Ph}-1** e **Ga₃VL^{Ph}-2** são apresentados na Tabela 4.33. Resultados abaixo do esperado para todos os elementos são observados nas duas amostras, o que indica uma possível contaminação nos produtos com os sais de lítio que são subprodutos da reação. Ainda, os erros relativos das dosagens são significativamente mais altos do que os registrados para o sistema análogo **Ga₃VL^{Et}**,

além de diferirem significativamente para as duas amostras da Tabela 4.33. Isto indica a necessidade de otimização desta síntese para a obtenção de produtos mais puros. Interessantemente, apesar da provável presença de impurezas com Li^+ nestas amostras, a **proporção** Ga:V tanto em $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}\text{-1}$ quanto em $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}\text{-2}$ indica praticamente 100% do componente heterometálico nos cristais. Em outras palavras, assim como no sistema Ga_3V com o ligante tripédico $(\text{L}^{\text{Et}})^{3-}$, a síntese de $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$ pode ser otimizada para produzir cristais sem contaminação com o componente homometálico $\text{Ga}_4\text{VL}^{\text{Ph}}$.

Tabela 4.33. Resultados da análise elementar dos produtos $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$

Teores (% m/m)	C	H	Ga	V	Teor Ga_3V (% m/m)*
Calculados para $[\text{Ga}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6]\cdot\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	59,78	8,14	11,57	2,82	100
Obtidos para $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}\text{-1}$	50,66	7,36	10,35	2,61	100 ± 3
Erros relativos para $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}\text{-1}$ (%)	15,25	9,58	10,54	7,45	-----
Obtidos para $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}\text{-2}$	53,83	7,62	9,35	2,33	100 ± 2
Erros relativos para $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}\text{-2}$ (%)	9,95	6,39	19,19	17,38	-----

Os cristais de $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}\text{-1}$ foram analisados por difratometria de raios X de monocristal e, da mesma forma que todos os cristais dos agregados M_4 descritos nesta tese, difrataram fracamente e apresentaram desordem cristalográfica. Na ausência dos resultados da análise de metal, que não estavam disponíveis à época, os dados coletados foram refinados com a formulação $\text{Ga}_4\text{L}^{\text{Ph}}$. À luz dos resultados da Tabela 4.33, obtidos recentemente, um novo processo de refinamento está sendo conduzido para estes dados, na tentativa de se verificar se a análise por DRX de monocristal consegue realmente diferenciar, com segurança, os íons metálicos presentes nos sítios central e periféricos do arcabouço M_4 *star-shaped*.

4.3. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE CAPÍTULO

A metodologia de síntese em três etapas desenvolvida por nosso grupo tem se mostrado eficaz na obtenção de agregados $\text{M}''_3\text{M}'$ magneticamente puros; porém,

devido à necessidade de recristalização dos sólidos obtidos com o alcóxido tripédico (L^{Et})³⁻ e com íons mais lábeis como vanádio(III), observa-se a cocrystalização de espécies **Fe₄** e **Fe₃M'**. Este problema, causado pela labilidade do vanádio(III) em solução, também foi observado com o alcóxido tripédico (L^{Ph})³⁻ (sistema **Fe₃VL^{Ph}**), provavelmente devido à maior solubilidade do complexo tetranuclear gerado por este ligante. Apesar disso, as modificações introduzidas na metodologia sintética neste último caso mostraram-se apropriadas para a obtenção do composto desejado puro, evitando a cocrystalização da espécie homo(tetra)nuclear **Fe₄L^{Ph}**.

As tentativas de obtenção de um agregado tetranuclear *star-shaped* com o íon titânio(III) na posição central levaram à formação do composto homometálico **Fe₄L^{Et}**. Este resultado indica que o ambiente de coordenação da unidade $\{M'(L^{Et})_2\}^{3-}$ não seja favorável para a coordenação do cátion titânio(III), possivelmente devido à elevada dureza dos átomos ligantes e à elevada labilidade e sensibilidade ao ar do metal de transição neste estado de oxidação, que facilitam a sua eliminação da estrutura tetranuclear.

As sínteses conduzidas com gálio(III) já produziram cristais dos complexos de interesse **Ga₃VL^{Et}** e **Ga₃VL^{Ph}**, os quais permitirão um aprofundamento dos estudos sobre a influência do vanádio(III) nas propriedades magnéticas dos SMMs **M''₃VL^R**.

É interessante observar que, a cada troca de íon metálico, a rota sintética precisa ser adaptada para que se possa isolar o complexo desejado. Além disso, a otimização da síntese do *core* (segunda etapa da metodologia) ainda é um objetivo a ser perseguido para aumentar o rendimento sintético dos agregados heterometálicos $[M''_3M'(L^R)_2(dpm)_6]$. Os resultados indicam que o baixo rendimento dos produtos finais esteja relacionado com uma constante de equilíbrio baixa na formação de uma estrutura $\{M'(L^R)_2\}^{3-}$. A proposição de uma via de síntese para unidades $\{M'(L^R)_2\}^{3-}$ discretas que realmente possam ser empregadas como um material de partida universal para os complexos tetranucleares *star-shaped* continua sendo um dos desafios quando se almeja um maior controle sintético na formação destas estruturas.

CAPÍTULO 5. SÍNTESE DA UNIDADE ESTRUTURAL $\{M'(L^R)_2\}^{3-}$ (CORE)

O baixo rendimento (entre 15 e 30 %) das sínteses dos complexos heterometálicos $[M''_3M'(L^R)_2(dpm)_6]$ evidencia que a metodologia em três etapas empregada até o momento ainda necessita ser otimizada. A etapa de formação do *core*, na qual o produto de reação não é isolado, é o ponto fraco da rota sintética. A dificuldade em isolar e purificar o produto desta etapa reside no fato de que ele só é solúvel em solventes como água e MeOH. Por outro lado, este tipo de solvente (muito polar, coordenante e bom formador de pontes entre centros metálicos) deve ser evitado, pois pode levar a estruturas poliméricas com formação de grupos oxo quando se trabalha com centros metálicos mais lábeis e oxofílicos do que o cromo(III), como é o caso do vanádio(III) e titânio(III).

A estrutura inicialmente proposta para o *core* era a de uma espécie monomérica em que o metal seria hexacoordenado, de forma facial, por duas unidades do alcóxido tripédico, como representado na Figura 5.1 Um íon Li^+ estaria coordenado a cada dois átomos de oxigênio dos ligantes tripédicos e uma molécula de solvente (1,2-dimetoxietano, por exemplo) completaria a esfera de coordenação do cátion de metal alcalino. Para melhor visualização, na Figura 5.1 foi representada somente a coordenação de um íon lítio(I) com uma molécula do solvente utilizado nas sínteses.

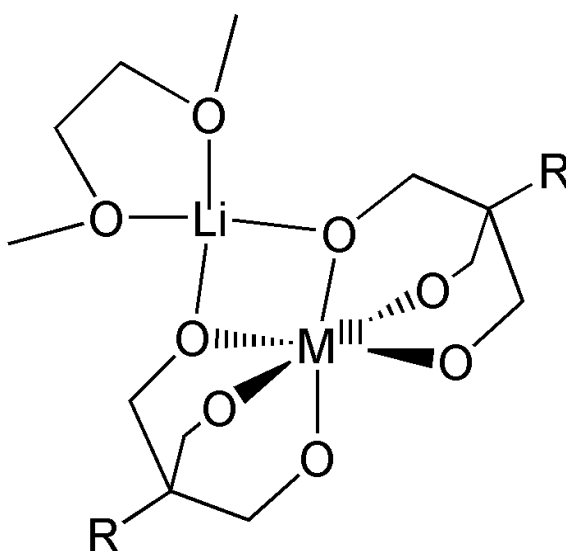


Figura 5.1. Representação da proposta inicial da estrutura do *core*. Para facilitar a visualização, apenas um dos três átomos de lítio, com uma molécula de *glyme* (1,2-dimetoxietano) coordenada, está representado na figura.

Esta proposta é suportada por trabalhos na literatura contendo compostos com estruturas similares.^{76,77} Wilisch e colaboradores, por exemplo,⁷⁸ obtiveram um complexo de vanádio(III), apresentado na Figura 5.2a, o qual contém este centro metálico coordenado a seis ligantes fenolatos. Três cátions lítio fazem ponte entre cada dois oxigênios destes ligantes e uma molécula de *glyme* completa a esfera de coordenação do metal alcalino. Complexos com estruturas análogas já haviam sido obtidas também com o íon W^V com um arcabouço central $\{W(OPh)_6\}^-$ e contendo íons Li^+ e Na^+ nas regiões periféricas do complexo, coordenados a moléculas de thf.⁷⁹

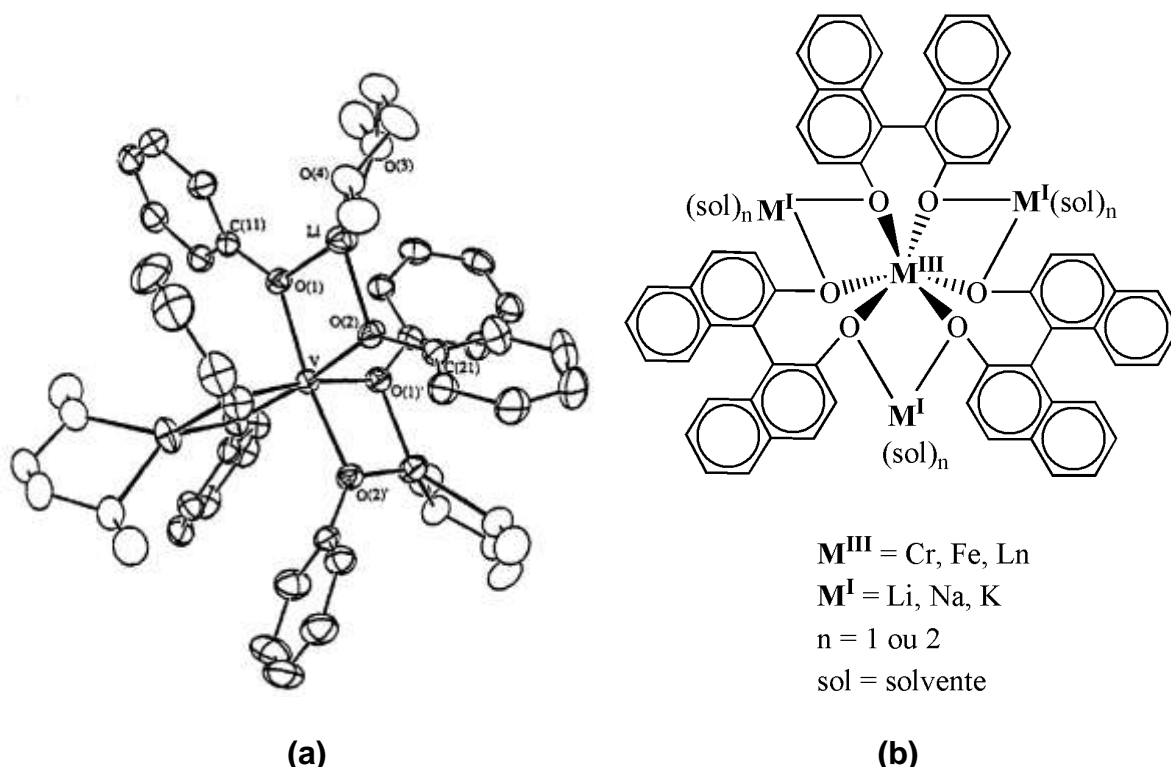
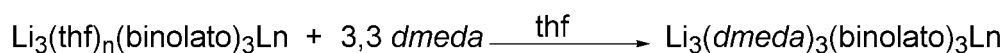


Figura 5.2. (a) Representação da estrutura relatada na literatura para o complexo $[V(OC_6H_5)_6]\{Li(glyme)\}_3$.⁷⁸ (b) Representação esquemática da estrutura de complexos $[M^{III}(\text{binolato})_3]\{M^I(\text{solvente})_n\}_3$.⁸²

Complexos mononucleares com ligantes binolatos (binolato = (*R*)- ou (*S*)-1,1'-bis-2-naphthol, mono- ou duplamente desprotonado), formulados como $[M^{III}(\text{binolato})_3]\{M^I(\text{solvente})_n\}_3$ (Figura 5.2b), já foram descritos na literatura com diferentes íons M^{III} , como cromo(III), ferro(III) e íons lantanídeos.⁸⁰⁻⁸² Nestas estruturas os íons de metal alcalino coordenam-se a cada dois átomos de oxigênio dos ligantes binolatos e a moléculas de solvente. Wooten e colaboradores⁸² sintetizaram, por exemplo, uma série de complexos contendo diferentes íons lantanídeos centrais e moléculas de solvente coordenadas aos íons de metal

alcalino. Além das moléculas de thf e OEt_2 , as quais são os solventes mais comumente encontrados nestas estruturas, os autores sintetizaram complexos contendo piridina (*py*) e *N,N*-dimetiletilenodiamina (*dmeda*). O intuito dos autores, ao utilizarem solventes diferentes na síntese destes compostos, foi identificar uma molécula que se coordenasse seletivamente aos íons lítio, evitando uma competição, nos estudos de reações catalíticas, entre os dois ácidos de Lewis, Ln^{III} e Li^{I} , pelo substrato. Os estudos indicaram que o ligante *dmeda* desloca as moléculas de thf no complexo $[\{\text{M}^{\text{III}}(\text{binolato})_3\}\{\text{M}^{\text{I}}(\text{solvente})_n\}_3]$, levando à cristalização do produto com a diamina coordenada aos íons lítio, mesmo quando o solvente utilizado na reação é o próprio thf (Equação 5.1). Reações conduzidas com um sal de lantanídeo na presença de $\text{Li}_2(\text{binolato})$ e *dmeda* em thf (Equação 5.2) também levaram à formação do complexo contendo a diamina coordenada ao íon lítio. Além disso, estudos de RMN em uma solução acompanhada no tempo indicaram que o ligante *dmeda* coordenado ao lítio não é deslocado pelas moléculas de substrato, nem por thf ou dmf.⁸²



Equação 5.1



Equação 5.2

Neste contexto, uma estratégia escolhida pelo nosso grupo de pesquisa para (i) aumentar a solubilidade do *core* em solventes pouco polares e (ii) contribuir para a sua cristalização foi adicionar uma diamina ao meio reacional, a fim de deslocar as moléculas de glyme possivelmente coordenadas ao lítio (Figura 5.3).

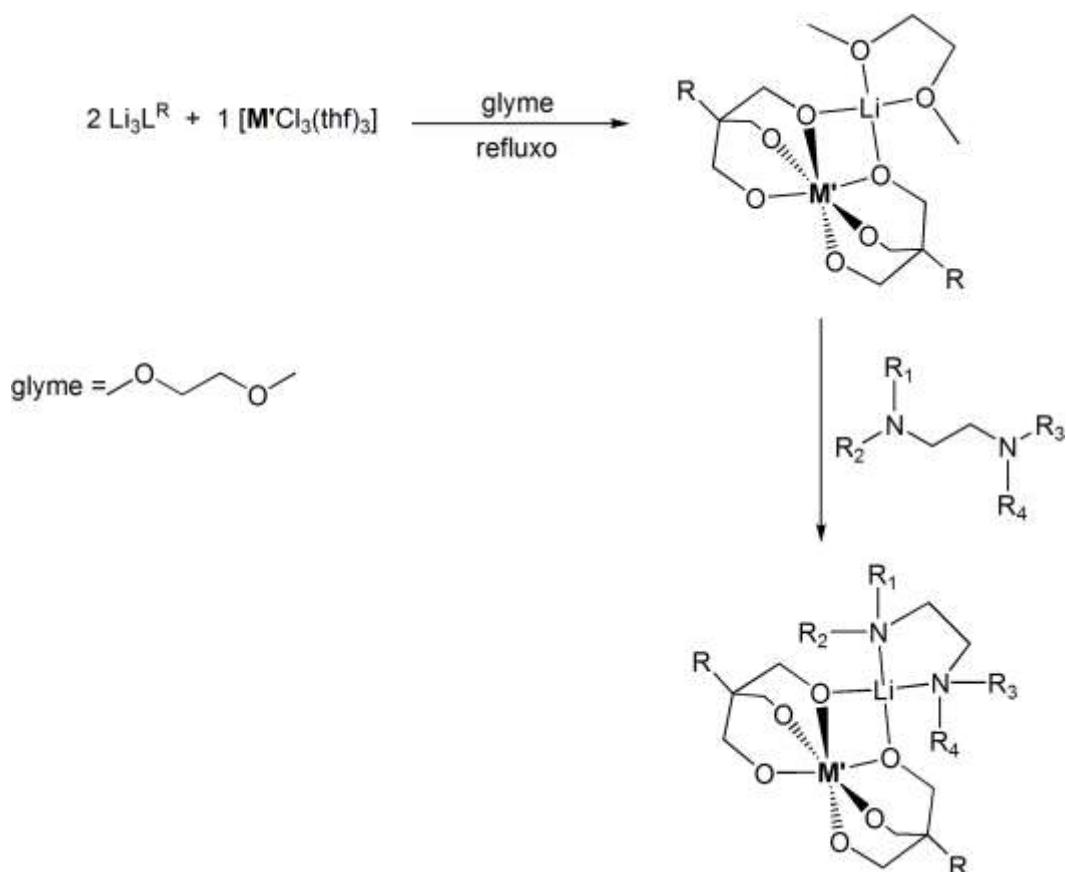


Figura 5.3. Esquema de reação do core com uma diamina adicionada ao meio reacional. Apenas um dos três íons lítio está representado para facilitar a visualização.

5.1. EXPERIMENTAL

5.1.1. Tentativa de isolamento do core com cromo(III), $\{\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2\}^{3-}$, na presença de *N,N'*-dietiletilenodiamina (reação R1)

Um balão de Schlenk de 250 mL contendo uma suspensão de $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$ (1,13 g, 7,43 mmol) em 120 mL de thf foi conectado a um filtro com equalizador de pressão contendo 1,40 g (3,73 mmol) de $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$. O sistema foi aquecido sob refluxo a 85 °C (temperatura do banho de aquecimento) por 20 h para a extração do material de partida de cromo(III), produzindo uma suspensão verde contendo um sólido escuro cinza azulado. Após este período, 3,0 mL (21,3 mmol) de *N,N'*-dietiletilenodiamina foram adicionados à mistura reacional, que permaneceu em refluxo por mais 23 h.

Não houve mudança na aparência da suspensão após a adição da diamina, mesmo depois do aquecimento sob refluxo. Assim, o sólido cinza azulado (produto **C1-1**) foi filtrado a quente e foi seco sob vácuo (1,10 g). A solução-mãe verde foi

reduzida de volume e resfriada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após alguns dias formaram-se cristais em forma de agulhas levemente esverdeadas (produto **C1-2**), os quais foram secos a vácuo (0,69 g).

5.1.2. Tentativas de isolamento do core com vanádio(III), $\{\text{V}(\text{L}^{\text{R}})_2\}^{3-}$, onde **R** = Et ou Ph, na presença de diaminas

Um balão de Schlenk de 250 mL contendo uma suspensão de Li_3L e uma diamina (Tabela 5.1) em 120 mL de solvente foi conectado a um filtro com equalizador de pressão contendo $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$. O sistema foi aquecido sob refluxo por 20 h, produzindo uma suspensão castanha esbranquiçada que foi submetida a filtração.

O sólido granular obtido, de cor castanho-esbranquiçada, foi denominado produto **C3** (reação **R3**) e **C4** (reação **R4**) (Tabela 5.1). A partir do resfriamento a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e redução de volume da solução-mãe amarela clara foram obtidos cristais incolores em forma de agulhas. A Tabela 5.1 apresenta as condições reacionais utilizadas em cada síntese.

A partir da reação **R2** não foi obtido nenhum produto devido à aparente carbonização do reagente de partida $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ durante a etapa de extração sob refluxo. Este resultado será discutido adiante no texto.

Tabela 5.1. Condições de síntese empregadas nas tentativas de isolamento do $\{\text{V}(\text{L}^{\text{R}})_2\}^{3-}$, **R** = Et ou Ph

Reação	Solvente	Temperatura de refluxo	Reagente	Quantidade
R2	glyme	115 $^{\circ}\text{C}$	$\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$	0,26 g (1,76 mmol)
			$[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$	0,32 g (0,88 mmol)
			<i>deeda</i>	0,75 mL (5,33 mmol)
R3	thf	90 $^{\circ}\text{C}$	$\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$	1,20 g (7,90 mmol)
			$[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$	1,47 g (3,95 mmol)
			<i>deeda</i>	15 mL (0,10 mol)
R4	thf	85 $^{\circ}\text{C}$	$\text{Li}_3\text{L}^{\text{Ph}}$	1,04 g (5,21 mmol)
			$[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$	0,97 g (2,60 mmol)
			<i>tmeda</i>	15 mL (0,10 mol)

5.1.3. Estudos da desprotonação gradual de $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ utilizando LiOBu^{t} e na presença de titânio(III)

Uma solução azul clara de $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ em 50 mL de thf foi gotejada sobre uma solução incolor de $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ em 30 mL do mesmo solvente. A adição se estendeu por 3 h e, ao final deste período, a solução resultante apresentava uma cor verde límpida. Em seguida, uma solução incolor de LiOBu^{t} em thf (30 mL) foi gotejada sobre esta mistura reacional por aproximadamente 2 h, o que causou uma mudança gradual de verde para verde-amarelado e em seguida amarelo-acastanhado, seguida pela precipitação de um sólido castanho. A cor final da mistura dependeu da quantidade de base (LiOBu^{t}) adicionada ao sistema (Tabela 2).

Tabela 5.2. Condições experimentais empregadas nas reações envolvendo titânio(III) e o álcool tripédico ($\text{R} = \text{Et}$) parcialmente desprotonado

Reação	Solvente	Reagente	Quantidade	Aparência do sistema final / produtos obtidos
R5	thf	$[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$	0,501 g (1,35 mmol)	Solução verde / cristais verdes C5
		$\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$	0,365 g (2,72 mmol)	
		LiOBu^{t}	—	
R6	thf	$[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$	0,568 g (1,53 mmol)	Solução verde com reflexos amarelados / cristais verdes C6
		$\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$	0,415 g (3,09 mmol)	
		LiOBu^{t}	0,127 g (1,59 mmol)	
R7	thf	$[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$	0,555 g (1,49 mmol)	Suspensão amarelada / pó verde claro amarelado C7
		$\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$	0,404 g (3,01 mmol)	
		LiOBu^{t}	0,241 g (3,02 mmol)	
R8	thf	$[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$	0,381 g (1,03 mmol)	Suspensão amarela acastanhada / sólido granular castanho C8
		$\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$	0,275 g (2,05 mmol)	
		LiOBu^{t}	0,243 g (3,04 mmol)	
R9	thf	$[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$	0,502 g (1,35 mmol)	Suspensão laranja acastanhada / sólido granular castanho C9
		$\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$	0,365 g (2,72 mmol)	
		LiOBu^{t}	0,648 g (8,10 mmol)	

5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1. Tentativas de isolamento do core $\{M(L^R)_2\}^{3-}$

Na tentativa inicial de isolamento do *core*, foi realizada uma reação em que o material de partida de cromo(III), $[CrCl_3(thf)_3]$, foi adicionado lentamente a uma suspensão do alcóxido tripédico em thf. Tetraidrofurano foi utilizado como solvente por constituir um possível ligante monodentado para o lítio, podendo por isso ser deslocado pela diamina (da esfera de coordenação do cátion de metal alcalino) mais facilmente do que a *glyme*. A diamina só foi incorporada à mistura reacional depois que todo o $[CrCl_3(thf)_3]$ já tinha sido colocado em contato com o alcóxido. A reação produziu um sólido cinza-esverdeado escuro (produto **C1-1**) já antes da incorporação da diamina, o qual permaneceu em suspensão mesmo após a adição desta última. Depois da separação deste sólido por filtração, a solução-mãe produziu cristais aciculares de cor verde-água, muito claros (produto **C1-2**).

O produto **C1-1** só se mostrou solúvel em solventes muito polares como água e metanol. Esta baixa solubilidade pode indicar uma estrutura polimérica que se rompe quando colocada em contato com solventes fortemente polares, ou seja, a aparente “solubilização” pode ser, na realidade, o resultado de uma reação com o solvente. Já o produto **C1-2** é altamente higroscópico e apresentou-se solúvel também em solventes de polaridade média como thf e álcoois superiores.

Os resultados da análise elementar dos cristais **C1-2** não foram compatíveis com a formulação desejada, “ $Cr(L^{Et})_2Li_3(diamina)_3$ ” (Tabela 5.3), mas foram determinantes para a obtenção da fórmula mínima “ $LiCl(diamina)$ ” para **C1-2**. Assim, a incorporação da diamina à suspensão depois de completada a formação do *core* aparentemente fez com que ela se coordenasse ao cloreto de lítio, um dos subprodutos da reação. Isto confirma a afinidade da diamina pelo íon de metal alcalino.

Tabela 5.3. Resultados da análise elementar dos cristais **C1-2**

Teores (% m/m)	C	H	N	Li	Cr
Calculados para “ $Cr(L)_2Li_3(amina)_3$ ”	52,70	10,32	12,29	3,05	7,60
Calculados para $[LiCl(amina)]$	45,45	10,10	17,67	4,38	–
Obtidos para C1-2	44,59	11,16	17,50	4,13	0,14

A comparação dos espectros de IV-TF dos dois produtos desta reação (Figura 5.4) evidencia, para **C1-2**, bandas vibracionais mais agudas do que aquelas apresentadas pelo produto **C1-1**. Este resultado é compatível com a baixa solubilidade deste último e dá suporte à hipótese de que este sólido, que provavelmente constitui a fonte do *core* nas etapas posteriores da síntese, tenha na realidade uma natureza polinuclear ou polimérica, na qual os oxigênios do ligante tripédico estão coordenados a mais de um centro metálico, seja de cromo(III) e/ou de lítio(I).

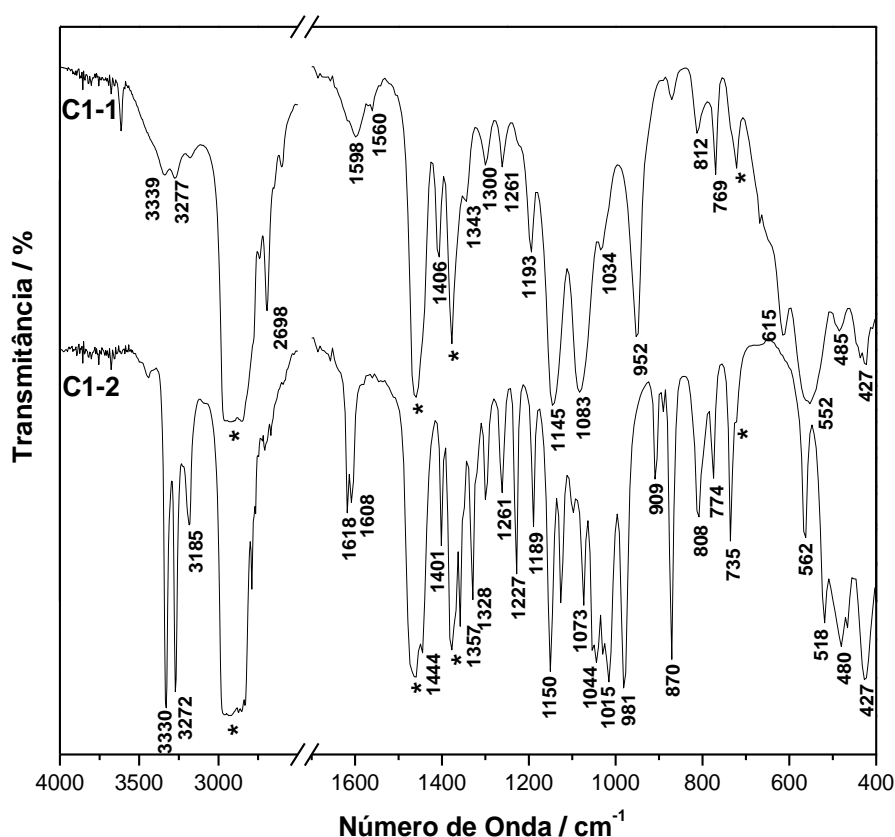


Figura 5.4. Espectros de IV-TF registrados para os produtos **C1-1** e **C1-2** em emulsão com Nujol. Bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 2953 ($\nu(\text{C-H}, \text{CH}_3)$), 2926 e 2860 ($\nu(\text{C-H}, \text{CH}_2)$), 1460 ($\delta(\text{C-H}, \text{CH}_2)$), 1377 ($\delta(\text{C-H}, \text{CH}_3)$) e 721 ($\rho(\text{C-H}, \text{CH}_2)$).

O espectro do produto **C1-2** apresenta bandas de absorção características do ligante diamina (Tabela 5.4) em 3330 e 3272 cm^{-1} e em 1618 e 1608 cm^{-1} , o que reforça os resultados da análise elementar destes cristais (Tabela 5.3). Já as bandas menos intensas e alargadas nas mesmas regiões do espectro de **C1-1** parecem indicar a presença da diamina neste composto como um contaminante, sem estar necessariamente incorporado à estrutura do material.

No espectro de **C1-1**, há bandas alargadas entre 1150 e 1000 cm^{-1} , região característica de estiramento C–O, o que indica que o ligante tripédico foi incorporado na formação deste sólido. O aparecimento de bandas largas abaixo de 600 cm^{-1} (região do estiramento da ligação M–O) também sugere a formação de um produto de natureza polinuclear no qual o ligante tripédico pode estar conectado a mais de um centro metálico através de átomos de oxigênios ligados em ponte.

Tabela 5.4. Principais absorções registradas nos espectros IV-FT dos produtos **C1-1**, **C1-2**, **C3** e **C4**. Em **C1-1**, **C1-2**, **C3**, R = Et no ligante tripédico; e, em **C4**, R = Ph. Valores expressos em cm^{-1}

Atribuição tentativa ^{35,52}	C1-1	C1-2	C3	C4
$\nu(\text{N-H})$	3339/3277	3330/3272	3330/3272	–
$\delta(\text{NHR})$	–	1618/1608	1618/1608	–
$\nu(\text{C=C})$ fenila	–	–	–	1613
$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C-CH}_3)$	1193/1145	1189/1150	1193/1140	1155
$\nu(\text{C-O do álcool tripédico})$	1083	–	1083	1034
$\nu(\text{C-N})$	–	1044/1015/981	1020/961	–
$\rho_r(\text{CH}_2 \text{ da diamina})$	–	870	870	–
$\pi(\text{CH})$	812/769	808/774/735	808/769	808/793/755
$\nu(\text{M-O})$ (M = Cr ou V)	557/485	–	552/480	538
$\nu(\text{M-N})$ (M = Li)	–	518/480	523	–

ν = estiramento; δ = deformação angular no plano; π = deformação angular fora do plano; ρ = *rocking*.

Ainda investindo nesta metodologia sintética, foram realizadas tentativas de obtenção de complexos aniônicos mononucleares do tipo $[\text{M}(\text{L}^{\text{R}})_2]^{3-}$. Nestas tentativas foram feitas algumas modificações nos reagentes utilizados na síntese descrita na seção 5.1.2 (a) utilização de M = V^{III} no lugar do íon Cr^{III} (Tabela 5.1, reações **R2** a **R4**); (b) substituição do solvente thf por glyme (reação **R2**) e (c) troca da *N,N'*-dietiletilenodiamina (*deeda*) por *N',N'*-tetrametiletenodiamina (*tmeda*) (reação **R4**).

Na síntese realizada com o solvente glyme (reação **R2**, Tabela 5.1), observou-se a perda parcial do reagente de partida de vanádio, $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, evidenciada por uma aparente carbonização da sua porção orgânica. Este resultado já havia sido observado em algumas das sínteses dos complexos heterometálicos $[\text{M}^{\text{II}}_3\text{M}'(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{dpm})_6]$, nas quais parte do $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ ficou retido na placa de vidro

sinterizado do filtro com equalizador de pressão, apresentando um aspecto final preto, semelhante a carvão. A perda mais significativa deste reagente ocorreu quando, nos dias em que a temperatura ambiente estava muito baixa, houve a necessidade de se aumentar (mais do que o usual) a temperatura de aquecimento do sistema reacional, para levá-lo à ebulição e extração do reagente. Além disso, a presença de excesso da diamina, utilizado para favorecer a coordenação dos cátions lítio, provavelmente aumentou a temperatura na qual a mistura com glyme entra em ebulição (85°C a pressão de 1 atm), uma vez que o aumento na temperatura de ebulição do solvente é uma propriedade coligativa da solução.

Por esta razão, optou-se por fazer as outras sínteses em um solvente com temperatura de ebulição um pouco mais baixa, como o tetraidrofurano ($T_{eb} = 66^\circ\text{C}$). A primeira síntese com este solvente (reação **R3**) foi realizada na presença da mesma diamina e do mesmo álcool tripédico com os quais foi feita a reação com cromo(III) (reação **R1**). A segunda síntese com thf (reação **R4**), por sua vez, utilizou $\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}} = 1,1,1\text{-tris(hidroximetil)fenilmetano}$ e *N,N*-tetrametiletilenodiamina, na tentativa de obtenção de uma maior solubilidade do complexo " $\text{M}(\text{L}^{\text{R}})_2$ " em solventes orgânicos.

Nestas duas sínteses os resultados foram similares àqueles registrados com cromo(III), ou seja, isolou-se um primeiro produto sólido na forma de grânulos (produto **C3** (a partir da reação **R3**) e **C4** (a partir da reação **R4**) e uma solução-mãe de tonalidade amarela a partir da qual, com o abaixamento da temperatura, formaram-se cristais incolores no formato de agulhas. Os cristais incolores já haviam sido caracterizados anteriormente por análise elementar como sendo " $\text{LiCl}(\text{diamina})$ " e os produtos granulares, assim como aqueles com cromo(III), só se mostraram solúveis em solventes bastante polares como água e metanol, dificultando a sua caracterização.

A Figura 5.5 apresenta uma comparação entre os espectros registrados para o produto **C3**, obtido na síntese com vanádio, o produto **C1-2** (" $\text{LiCl}(\text{N,N'}\text{-dietiletilenodiamina})$ ") e o alcóxido tripédico $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$. A presença de bandas agudas em 3330 e 3272 cm^{-1} e em 1618 cm^{-1} , relativas às vibrações $\nu(\text{N-H})$ e $\delta(\text{N-H})$ da diamina, no espectro do produto granular (**C3**) sugere a presença de " $\text{LiCl}(\text{N,N'}\text{-dietiletilenodiamina})$ " precipitado juntamente com o produto da reação e não uma possível coordenação da diamina, uma vez que se observou um pouco de um pó esbranquiçado misturado com os grânulos amarelados. Observa-se, ainda,

que o espectro de **C3** apresenta bandas de absorção alargadas e é similar ao espectro do alcóxido de lítio (Figura 5.5). Este resultado, e o aparecimento de bandas largas entre 1150 e 1000 cm^{-1} , região característica de estiramento C–O, indica a presença do ligante tripédico na composição de **C3**. A Tabela 5.4 apresenta uma atribuição tentativa para as principais bandas registradas no espectro de **C3**, baseada em dados da literatura.^{35,52}

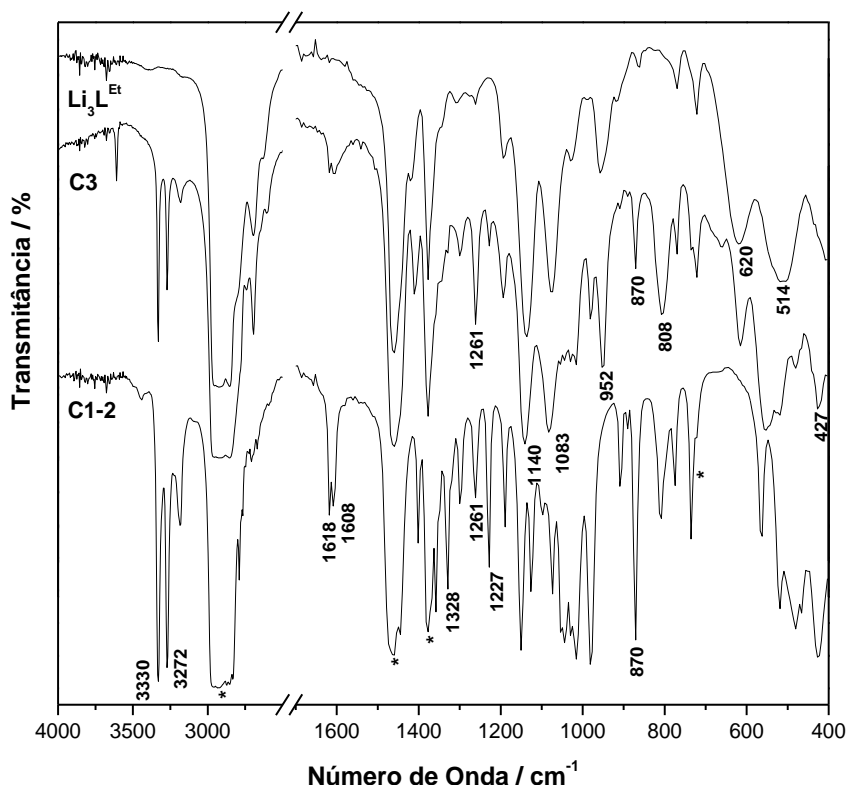


Figura 5.5. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para: **C3**, **C1-2** e o alcóxido tripédico $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$. Região omitida de 2500 a 1700 cm^{-1} . Bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 2953 ($\nu(\text{C-H}, \text{CH}_3)$), 2926 e 2860 ($\nu(\text{C-H}, \text{CH}_2)$), 1460 ($\delta(\text{C-H}, \text{CH}_2)$), 1377 ($\delta(\text{C-H}, \text{CH}_3)$) e 721 ($\rho(\text{C-H}, \text{CH}_2)$).

O produto **C4**, proveniente da síntese com o alcóxido $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Ph}}$ e *tmeda*, foi também analisado por IV-TF em emulsão com Nujol. A Figura 5.6 apresenta uma comparação entre os espectros deste produto e do alcóxido de lítio $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Ph}}$, enquanto a Tabela 5.4 apresenta uma atribuição tentativa para as principais bandas registradas no espectro de **C4**, baseada em dados da literatura.^{35,52} Quando comparado com o espectro do alcóxido de lítio, o de **C4** apresenta bandas adicionais na região de 933 cm^{-1} e 800-830 cm^{-1} , além da presença de uma banda bastante alargada abaixo de 600 cm^{-1} , região característica de estiramento M-L. Este resultado pode ser considerado promissor, pois há evidências de reação do alcóxido

de lítio e de uma possível incorporação da diamina. Porém, as bandas alargadas presentes em todo o espectro e a insolubilidade do produto ainda indicam uma natureza polinuclear e não uma estrutura mononuclear discreta. Cabe lembrar ainda que esta amina, por ser de natureza terciária, não apresenta bandas de estiramento N–H acima de 3000 cm^{-1} .

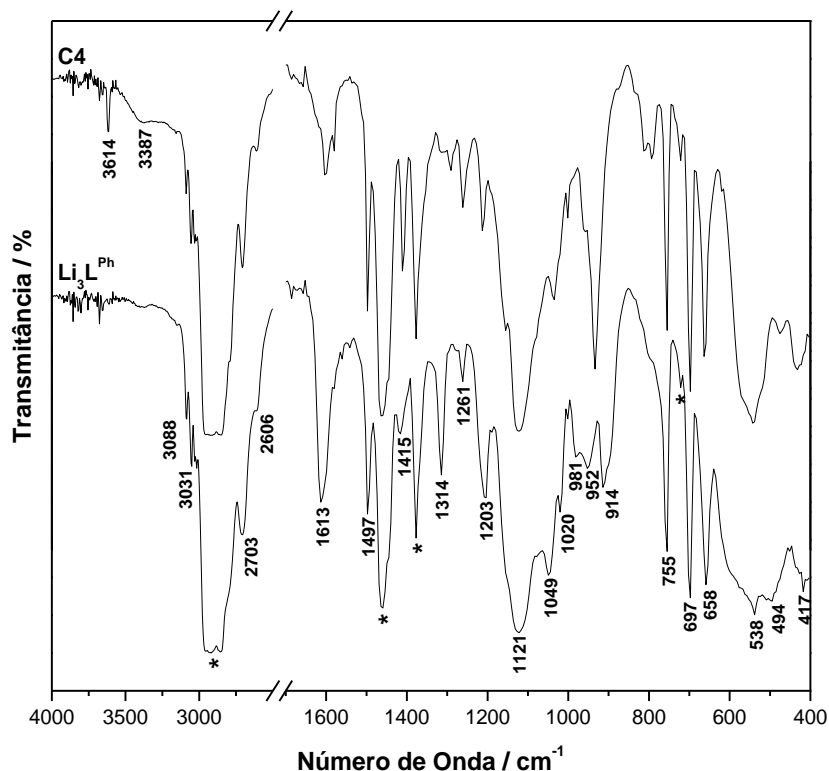


Figura 5.6. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para **C4** e para o alcóxido de lítio $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Ph}}$. Região omitida de 2500 a 1700 cm^{-1} . Bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 2953 ($\nu(\text{C-H}, \text{CH}_3)$), 2926 e 2860 ($\nu(\text{C-H}, \text{CH}_2)$), 1460 ($\delta(\text{C-H}, \text{CH}_2)$), 1377 ($\delta(\text{C-H}, \text{CH}_3)$) e 721 ($\rho(\text{C-H}, \text{CH}_2)$).

5.2.2. Estudos da desprotonação gradual de $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ utilizando LiOBu^t e na presença de titânio(III)

Uma vez que os produtos das tentativas anteriores de isolamento do *core* $\{\text{M}'(\text{L}^{\text{R}})_2\}^{3-}$, com ou sem a presença de diaminas, resultaram em compostos insolúveis em solventes orgânicos e que aparentemente possuem estruturas similares entre si (de acordo com as análises por IV-TF), tornou-se necessário obter mais informações sobre o mecanismo de agregação das espécies químicas presentes na mistura reacional em que o *core* é formado, inclusive para que se

possa racionalizar o baixo rendimento das reações de formação dos complexos $[M''_3M'(L^R)_2(dpm)_6]$.

Desta forma, optou-se por um estudo da desprotonação gradual das moléculas do álcool tripédico na presença do íon de metal de transição, seguida pela caracterização dos intermediários formados. Para facilitar a visualização do progresso da reação, optou-se por gotejar uma solução de $[M'Cl_3(thf)_3]$ sobre uma solução do álcool tripédico e, depois disso, adicionar o agente desprotonante na proporção estequiométrica de interesse. O desprotonante utilizado nestes estudos foi o alcóxido $LiOBu^t$, que foi escolhido por ser facilmente preparado na forma cristalina e por ser bastante solúvel nos solventes de interesse. Além disso, o emprego de $LiOBu^t$ evita o problema da estabilidade baixa da solução de butil-lítio adquirida da Aldrich, que com o tempo de uso forma óxido e hidróxido de lítio, o que modifica a sua concentração inicial. Sínteses de complexos $[M''_3M'(L^R)_2(dpm)_6]$ realizadas com o butil-lítio nestas condições levaram a rendimentos mais baixos do que o usual ou até mesmo ao insucesso da reação.

A escolha do íon Ti^{III} para a realização destes estudos se deu no intuito de, mais uma vez, verificar se este íon suporta o tipo de coordenação requerida para a formação do *core*, uma vez que as tentativas anteriores de formação de complexos $[Fe_3Ti(L^{Et})_2(dpm)_6]$ levaram somente à obtenção de moléculas do complexo Fe_4L^{Et} . Assim, foram realizadas cinco reações (**R5** a **R9**, Tabela 5.2), nas quais em **R5** não foi usado nenhum desprotonante, de **R6** a **R8** foram adicionados um, dois e três equivalentes molares de base respectivamente e, em **R9**, seis equivalentes molares de base em relação à quantidade de matéria do íon de metal de transição. A solução resultante de **R5** possuía uma tonalidade verde viva; com a adição gradual de base, ela se tornou laranja acastanhada e já com dois equivalentes molares foi possível observar a precipitação de um pó no meio reacional (Tabela 5.2).

Os produtos obtidos nas sínteses **R5** e **R6** apresentaram-se como cristais verdes e foram denominados **C5** e **C6** respectivamente. Dentre os solventes testados (thf, glyme, hexano, tolueno e metanol), eles só foram solúveis em thf (solução verde clara) e metanol (solução amarela clara). Neste último, a coloração amarela sugere que o metanol esteja na realidade reagindo com os complexos. Os produtos **C7** a **C9**, por sua vez, que foram obtidos a partir das misturas de reação em que uma quantidade maior de base foi adicionada (Tabela 5.2), foram solúveis somente em metanol e levaram à formação de soluções amarelas claras.

Os cristais **C6** tiveram a sua estrutura molecular determinada por difratometria de raios X de monocristal. A estrutura não pôde ser completamente refinada, pois a baixa qualidade dos cristais prejudicou a coleta dos dados e estes últimos não foram suficientes para que o refinamento fosse completado. Tanto **C5** quanto **C6**, além de serem extremamente sensíveis a umidade e oxigênio, apresentam perda de solvente quando removidos da solução-mãe, o que dificulta a análise cristalográfica. Por isso, para **C5** ainda não foi possível obter um conjunto de dados suficientemente consistente para a resolução da estrutura.

Embora o refinamento não tenha sido completado, os dados foram suficientes para revelar a estrutura de **C6**, a qual consiste em uma molécula binuclear neutra $[\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2] \cdot 4\text{thf}$ (Figura 5.7).

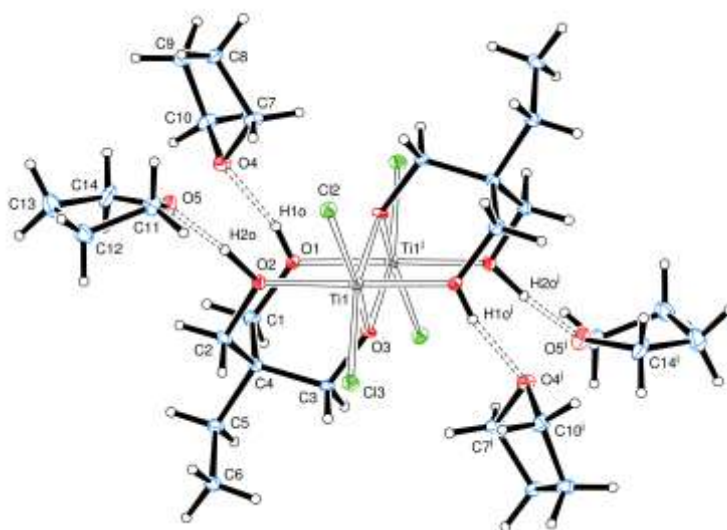


Figura 5.7. Representação da estrutura molecular de **C6**, $[\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2] \cdot 4\text{thf}$, com o esquema de numeração dos átomos e mostrando a interação, por ligação de hidrogênio, entre os oxigênios protonados do ligante e as moléculas do solvente de cristalização (thf).

Cada centro de titânio(III) apresenta-se coordenado a dois clóretos terminais, duas hidroxilas terminais dos álcoois tripédicos e duas pontes alcóxidos. Os ângulos em torno de cada centro metálico indicam uma geometria octaédrica distorcida. Cada ligante tripédico, $\{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{CH}_2\text{O})\}^{1-}$, apresenta um modo de coordenação $\kappa^1:\kappa^1:\mu_2$, no qual o átomo de oxigênio desprotonado atua como ponte entre os dois centros metálicos. A identidade de cada ligante tripédico como monodesprotonado é sugerida pelo balanço de cargas. Além disso, a uma distância muito curta de cada um dos quatro oxigênios que estariam protonados

encontra-se uma molécula de tetraidrofurano, indicando uma interação por ligação de hidrogênio entre o oxigênio deste solvente e o grupo hidroxila do complexo. Este tipo de estrutura binuclear neutra é observada em vários sistemas descritos na literatura com diferentes ligantes tripédicos e átomos metálicos.⁸³ É interessante observar que, embora tenha sido utilizada uma proporção de 1 Ti : 2 H₃L^{Et} na reação **R6** (assim como em todas as reações descritas), o complexo **C6** apresenta uma proporção 1:1 do metal para o ligante, ou seja, o restante do álcool adicionado permaneceu em solução. Assim, somente os ligantes tripédicos que foram desprotonados (neste caso monodesprotonados) se coordenaram aos centros metálicos. A Figura 5.8 apresenta uma comparação entre os espectros IV-TF de C5, C6 e C7, enquanto a Figura 5.9 compara os espectros de C7, C9 e do alcóxido Li₃L^{Et}. A Tabela 5.5 apresenta uma atribuição tentativa para as principais bandas de absorção. O produto C8 havia sido estocado fora da *glove-box* (embora em vidraria de Schlenk) e sofreu degradação.

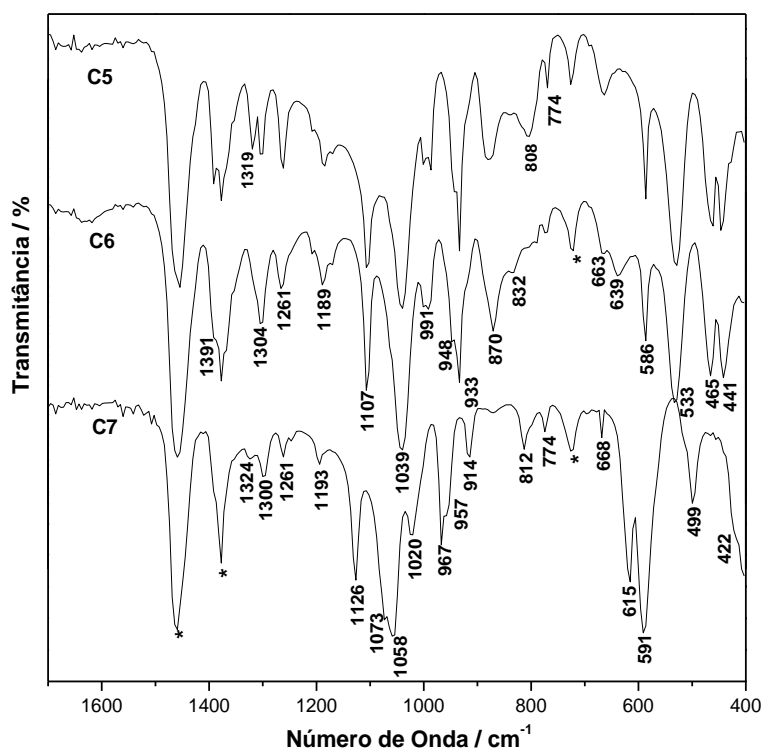


Figura 5.8. Comparação entre os espectros IV-TF registrados para **C5** (sintetizado sem adição de base), **C6** (produto obtido com um equivalente molar de base por mol de Ti^{III}) e **C7** (produto da adição de 2 equivalentes de base) na região de 1700 a 400 cm⁻¹. Bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 1460 ($\delta(\text{C-H}, \text{CH}_2)$), 1377 ($\delta(\text{C-H}, \text{CH}_3)$) e 721 ($\rho(\text{C-H}, \text{CH}_2)$).

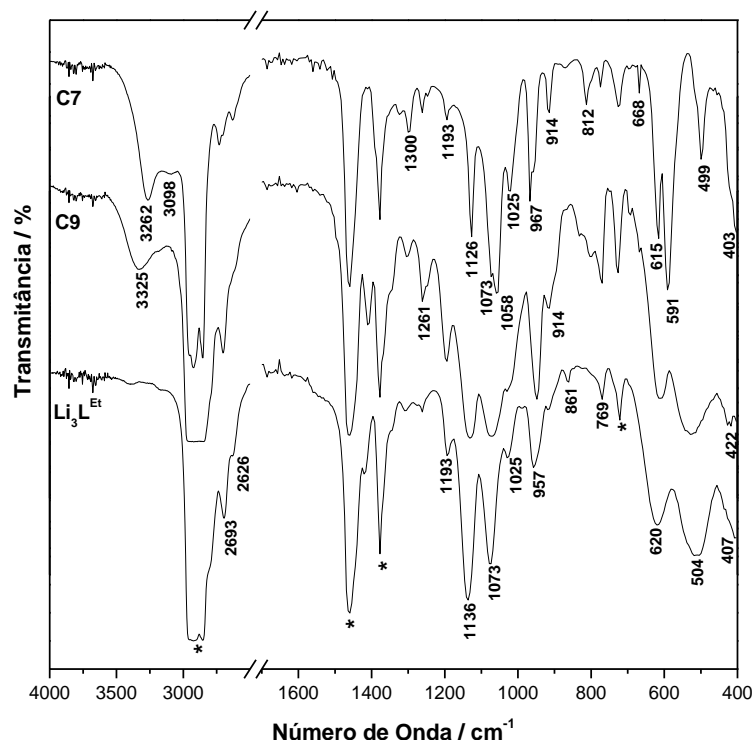


Figura 5.9. Comparação entre os espectros IV-TF registrados para **C7** (produto da adição de 2 equivalentes de base), **C9** (produto da adição de 6 equivalentes de base) e alcóxido de lítio $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$. Região omitida de 2500 a 1700 cm^{-1} . Bandas do Nujol estão indicadas com asteriscos: 2953 ($\nu(\text{C-H}, \text{CH}_3)$), 2926 e 2860 ($\nu(\text{C-H}, \text{CH}_2)$), 1460 ($\delta(\text{C-H}, \text{CH}_2)$), 1377 ($\delta(\text{C-H}, \text{CH}_3)$) e 721 ($\rho(\text{C-H}, \text{CH}_2)$).

Tabela 5.5. Atribuições tentativas das absorções no infravermelho registradas para **C5**, **C6**, **C7** e **C9**. Valores expressos em cm^{-1}

Atribuição tentativa ^{35,52}	C5	C6	C7	C9
$\nu(\text{O-H})$	3195	3233	3262	3325
$\nu(\text{C-O})$	1107/1039	1107/1039	1126/1073/ 1058/1020	1193/1136/ 1073/1025
$\nu(\text{M-O-M})$	933	933	967	957
$\nu(\text{M-O})$	586/533	586/533	615/591	620/504

Os espectros de **C5** e **C6** são bastante semelhantes, diferindo somente nas bandas em 808 cm^{-1} , presente no espectro de **C5**, e em 639 cm^{-1} , presente no de **C6**. Isto sugere que, mesmo na ausência de base (produto **C5**), o complexo já possa ser binuclear como em **C6**. O espectro de **C7** (dois equivalentes molares de base por mol de centro metálico) já apresenta mais de uma banda na região de 1050 cm^{-1} (característica de $\nu(\text{C-O})$), indicando diferentes modos de coordenação do álcool tripédico. Além disso, observa-se que as bandas na região de 1050 cm^{-1}

(característica de $\nu(\text{C-O})$) e na região abaixo de 600 cm^{-1} (característica de $\nu(\text{M-O})$) em **C7** encontram-se deslocadas para regiões de número de onda mais altos quando comparadas com as respectivas bandas em **C5** e **C6**. Isto sugere ligações mais fortes na estrutura do composto **C7**, o que é compatível com a coordenação de alcóxido *versus* álcool. A adição de seis equivalentes de base (espectro de **C9**) leva a bandas mais largas tanto na região de $\nu(\text{C-O})$ quanto abaixo de 600 cm^{-1} e a um espectro muito similar ao do alcóxido de lítio, $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$. Estes resultados indicam que, com a adição gradual de base, o produto sofre agregação com a saída dos cloretos (para a coordenação dos alcóxidos) e forme uma estrutura polinuclear (ou polimérica).

Os resultados da análise elementar de **C7** são apresentados na Tabela 5.6. A proposta inicial seria a desprotonação de mais uma hidroxila de cada ligante tripédico em relação ao observado para **C6**, cuja estrutura foi confirmada por DRX. Porém, observa-se que o teor de titânio encontrado é significativamente inferior ao calculado para a formulação $\text{Ti}_2\text{Cl}_2(\text{HL}^{\text{Et}})_2$. A adição de solvente de cristalização (thf) a esta formulação ajusta o teor de metal, mas torna os teores de carbono e hidrogênios muito diferentes dos obtidos. Este resultado sugere que a adição de dois equivalentes de base por centro metálico já provoca a formação de uma estrutura polimérica em que o álcool tripédico parcialmente desprotonado faz ponte entre centros de titânio(III) e, possivelmente, também se coordena a lítio(I) – ou mesmo a LiCl – o que explicaria o abaixamento no teor de metal de transição no produto. Em resumo, a estrutura do produto formado na segunda etapa (formação do *core*) da síntese dos complexos **M₄** seria, na realidade, a de um polímero de coordenação que provavelmente contém tanto íons do metal de transição quanto íons lítio. Esta estrutura seria rompida na terceira etapa da síntese, após a adição do “módulo” contendo os β -dicetonatos, para então dar origem ao agregado tetranuclear *star-shaped*.

Tabela 5.6. Resultados de análise elementar obtidos para **C7**

Teores (% m/m)	C	H	Ti
Calculados para $\text{Ti}_2\text{Cl}_2(\text{HL}^{\text{Et}})_2$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{Ti}_2$)	33,44	5,61	22,21
Calculados para $\text{Ti}_2\text{Cl}_2(\text{HL}^{\text{Et}})_2\cdot\text{thf}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{O}_7\text{Ti}_2$)	38,20	6,41	19,03
Calculados para $\text{Ti}_2\text{Cl}_2(\text{HL}^{\text{Et}})_2\cdot 2\text{thf}$ ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Ti}_2$)	41,76	7,01	16,64
Obtidos para C7	34,55	6,03	16,01

A proposta de uma natureza polinuclear para os sólidos obtidos nestes estudos de desprotonação parcial do álcool tripédico (**C7** a **C9**) é consistente com trabalhos na literatura utilizando este tipo de ligante polidentado.^{83c,84} Talbot-Eecklaers e colaboradores,^{83c} por exemplo, obtiveram um complexo análogo a **C6** contendo o íon cromo(III), $[\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{Et}})_2\text{Cl}_4]\cdot 2\text{MeOH}$, numa síntese realizada em metanol a quente (65 °C) com a proporção molar de 1 CrCl_2 : 1 $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$: $\frac{1}{2}$ NaOMe ; o rendimento foi relativamente baixo (20%). Já a síntese realizada em autoclave (100 °C) com uma proporção maior de base, 1 CrCl_2 : 1 $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$: 1 NaOMe , levou à formação de uma espécie octanuclear, $[\text{Cr}^{\text{III}}_8\text{O}_2(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{HL}^{\text{Et}})_4\text{Cl}_6]\cdot \text{MeOH}$, com um rendimento de 30%. Devido à inércia química do íon cromo(III), quando estes autores utilizaram CrCl_3 como reagente de partida nenhum produto foi isolado, mesmo em autoclave; por isso eles empregaram sais de Cr^{II} , que são mais lábeis e podem ser prontamente oxidados.

O interessante na primeira síntese de Eecklaers e colaboradores é que, mesmo sendo um solvente coordenante, o MeOH atua somente como solvente de cristalização para o produto binuclear. Outro fato que chama a atenção é que, mesmo quando foi utilizada uma proporção molar de base suficiente para desprotonar uma hidroxila de cada poliálcool, como no caso da segunda síntese, o que ocorreu foi a desprotonação de mais de uma hidroxila em uma mesma molécula do álcool, observando-se, no complexo final, ligantes totalmente desprotonados, $(\text{L}^{\text{Et}})^{3-}$, ou com somente uma hidroxila, $(\text{HL}^{\text{Et}})^{2-}$. Este resultado indica uma tendência maior, nestes sistemas, de desprotonação de uma segunda hidroxila do poliálcool em relação à primeira desprotonação de uma nova molécula. Este fato pode estar relacionado à coordenação do íon de metal de transição aos grupos OH. As hidroxilas do álcool são doadoras σ e π fracas; apesar disso, podem formar uma interação suficientemente forte com o metal para que a sua acidez seja aumentada. Além disso, a primeira desprotonação leva à formação de um grupo alcóxido, o qual é um bom doador σ e π e forma ligações mais fortes com o centro metálico. Desta forma, a desprotonação das outras hidroxilas no mesmo ligante acabaria sendo facilitada pela coordenação ao íon metálico já ligado ao alcóxido. Este efeito de aumento da acidez dos ligantes parece favorecer também o aumento da nuclearidade dos compostos, como observado na segunda síntese.

A Figura 5.10a apresenta uma representação estrutural do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{OCl}_3(\text{L}^{\text{Me}})_5]$ obtido da reação entre $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 e 1,1,1-tris(hidroximetil)etano ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}$) em acetonitrila na proporção molar de 3:1:3.^{84a} A representação enfatiza o arranjo octaédrico central (em rosa) formado pelos seis centros de manganês e o ligante oxo, $\{\text{Mn}_6(\mu_6\text{-O})\}$. Além disso, ela apresenta claramente a coordenação dos alcóxidos tripédicos $(\text{L}^{\text{Me}})^{3-}$ como ligantes em ponte, sendo que todas as arestas do octaedro (representadas por $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$) encontram-se coordenadas em ponte $\mu_2\text{-O}$ por um dos braços destes ligantes. A Figura 5.10b, por sua vez, apresenta os diferentes modos de coordenação do ligante tripédico neste complexo, e o que se evidencia é a capacidade deste ligante de agregar vários íons metálicos ao seu redor, podendo assim ser considerado um ligante polinucleador.

Segundo Brechin,^{84e} ligantes tripédicos desprotonados favorecem a formação de arranjos polinucleares complexos apresentando diferentes modos de coordenação. Este autor, após comparar mais de 20 estruturas de complexos metálicos contendo diferentes ligantes tripédicos,^{84e} faz uma relação entre o modo de coordenação do poliálcool/alcóxido e a sua carga. Quando totalmente desprotonados, ou seja na forma $(\text{L}^{\text{R}})^{3-}$, os oxigênios destes ligantes normalmente se apresentam coordenados a diferentes centros metálicos com modos de coordenação mais complexos, chegando a atingir o modo 3:3:3 (Figura 5.11). Já quando a desprotonação não é total, nos casos de $(\text{HL}^{\text{R}})^{2-}$ e $(\text{H}_2\text{L}^{\text{R}})^{-}$, observa-se modos de coordenação mais simples que envolvem uma quantidade menor de centros metálicos (Figura 5.11). Embora estes complexos descritos na literatura com ligantes tripédicos^{83c,84} sejam heterolépticos, ou seja, apresentem outros ligantes na esfera de coordenação do metal que podem também influenciar o arranjo estrutural no produto, estes resultados já indicam a dificuldade em direcionar o modo de coordenação 1:1:1 para estes ligantes, provavelmente devido à flexibilidade dos três “braços” do poliálcool.

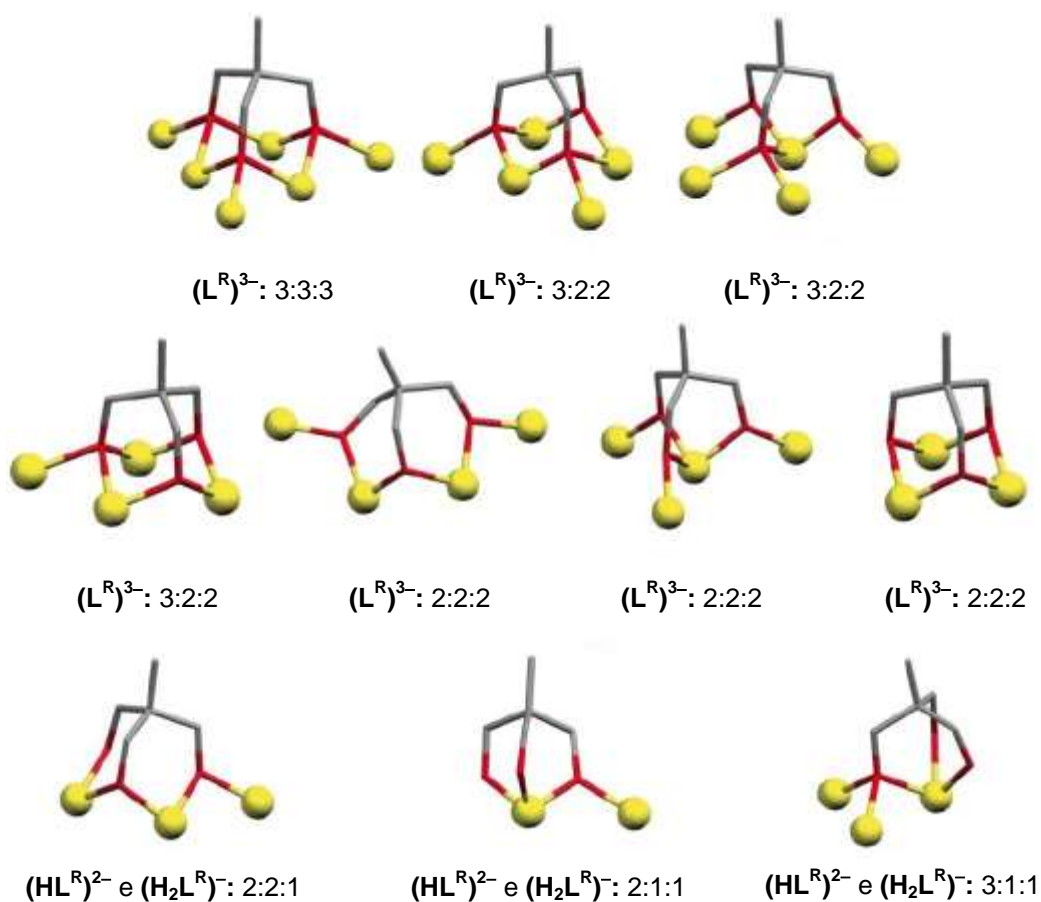
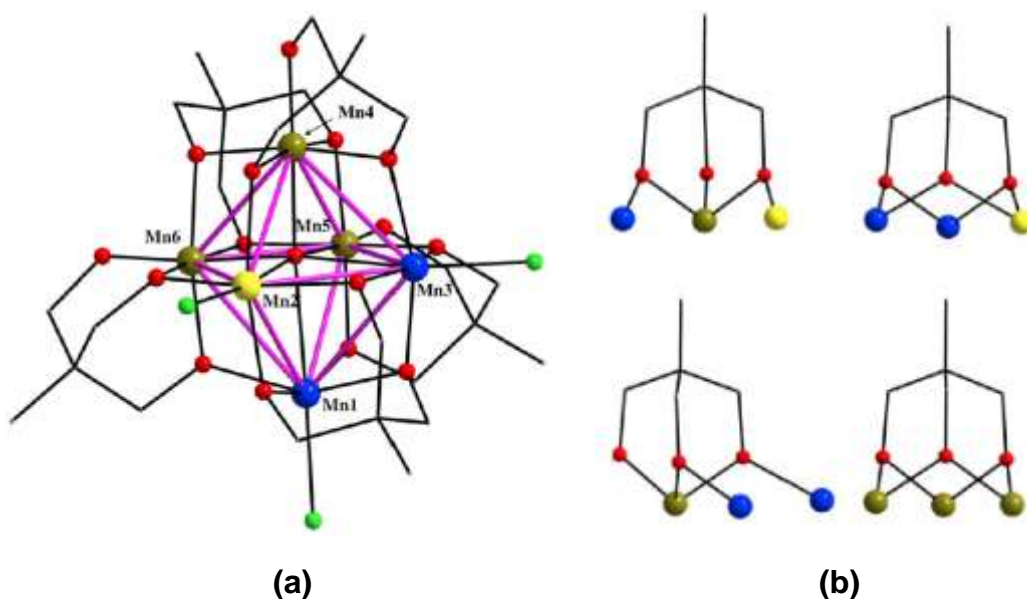


Figura 5.11. Representação dos diferentes modos de coordenação dos ligantes tripédicos de acordo com a sua carga, $(\text{L}^{\text{R}})^{3-}$, $(\text{HL}^{\text{R}})^{2-}$ e $(\text{H}_2\text{L}^{\text{R}})^{-}$, relatados no trabalho de Brechin.^{84e} Esquema de cores: metal: amarelo; oxigênio: vermelho e carbono: cinza.

5.3. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NO CAPÍTULO 5

Neste capítulo foram apresentadas as tentativas de isolamento do complexo $\{M'(L^R)_2\}^{3-}$, aqui denominado *core*, em uma forma discreta – ou seja, mononuclear em relação ao metal de transição – e solúvel em solventes orgânicos. Estes experimentos foram conduzidos para que, posteriormente, este complexo pudesse ser utilizado para otimizar a terceira etapa da rota de síntese dos complexos de interesse, $[M''_3M'(L^R)_2(dpm)_6]$.

As tentativas de isolamento dos agregados do tipo $\{Li(diamina)\}_3\{M'(L^R)_2\}$ levaram à obtenção de sólidos insolúveis, **C1** a **C4**. A insolubilidade destes materiais e as bandas largas presentes nos espectros de infravermelho indicaram que a adição da diamina não auxiliou a formação de estruturas moleculares discretas. Isto leva a crer que o *core*, que é formado na segunda etapa da rota sintética, apresente uma estrutura polimérica ou polinuclear a qual se rompe quando em contato com o complexo $[M''_2(OMe)_2(dpm)_4]$, que é adicionado na terceira etapa, levando à formação de agregados *star-shaped*. Já para **C4**, embora as análises por espectroscopia de absorção no infravermelho indiquem uma natureza não discreta, a caracterização adicional deste produto por análise elementar, incluindo a dosagem de metal, e por RMN de 1H poderá contribuir para uma proposta de formulação, uma vez que há indícios da incorporação da diamina neste material.

Os estudos de desprotonação do álcool tripédico com $LiOBu^t$ na presença de titânio(III) também sugeriram a formação de um agregado polinuclear quando dois ou mais equivalentes molares de base em relação à quantidade de matéria do cátion de metal de transição foram adicionados ao meio reacional. Os materiais formados, **C7** a **C9**, possivelmente contêm tanto o cátion de metal de transição quanto os íons do metal alcalino empregado na síntese, com os oxigênios do ligante tripédico fazendo ponte entre estes diversos centros metálicos. Os resultados da análise por difratometria de raios X de monocristal de **C6**, produto da reação com a adição de um equivalente molar de base, indicaram uma estrutura binuclear de formulação $[Ti_2Cl_4(H_2L^{Et})_2] \cdot 4thf$ em que os ligantes tripédicos apresentaram tanto átomos de oxigênio coordenados a somente um centro metálico quanto a presença de oxigênio fazendo ponte entre os dois íons Ti^{III} . Este resultado suporta a proposta de polinuclearidade dos produtos formados com a adição de quantidades maiores de

base ao meio reacional, sugerindo a extensão da estrutura a partir da saída dos cloretos terminais. A obtenção de dados estruturais para **C5**, cujos cristais foram formados na ausência de desprotonante, seria muito útil para este estudo da interação do poliácool com os íons metálicos de interesse.

Esta proposta de polinuclearidade é também reforçada com trabalhos disponíveis na literatura,^{83c,84} os quais utilizam alcoóis tripédicos parcial ou totalmente desprotonados como pré-ligantes na síntese de compostos de coordenação. Estes trabalhos indicam uma tendência elevada dos ligantes a atuarem como polinucleadores, provavelmente devido à geometria adequada e à flexibilidade da estrutura tripédica, que apresenta então a capacidade de agregar vários íons metálicos ao seu redor.

Estes resultados sugerem que, além do aumento da solubilidade do produto formado na segunda etapa, deve-se encontrar um meio reacional que favoreça o modo de coordenação tridentado em que o ligante tripédico coordena-se a apenas um centro metálico. Estudos em condições mais drásticas já estão sendo conduzidos no nosso laboratório pela aluna de iniciação científica Beatriz Arruda Valença, nos quais observou-se que, utilizando-se piridina como solvente nas reações de formação de espécies $\{M'(L^R)_2\}^{3-}$, nenhum precipitado foi observado. Em outras palavras, é possível que esta condição de reação tenha impedido a polimerização do produto. Tentativas de se isolar produtos cristalinos desta solução-mãe estão em andamento.

CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

O objetivo principal do trabalho descrito nesta tese residiu na obtenção de complexos tetra(hetero)metálicos com topologia *star-shaped* formulados como $[M''_3M'(L^R)_2(dpm)_6]$, em que $(L^R)^{3-}$ é um alcóxido tripédico $[RC(CH_2O)_3]^{3-}$. O interesse nestes compostos justifica-se principalmente pelo fato de que eles se comportam como magnetos de uma molécula (*single-molecule magnets*, SMMs), que podem ser úteis tanto na compreensão de mecanismos de troca e de relaxação magnéticas quanto em possíveis aplicações tecnológicas. Estudos anteriores já indicaram que o ligante tripédico, $(L^R)^{3-}$, pode ser funcionalizado pela modificação do grupo orgânico R e que o complexo Fe_4L^R formado com este ligante derivatizado pode ser depositado em superfícies metálicas sem perda das propriedades de SMM.²⁹ Além disso, a barreira energética para a reversão da magnetização deste tipo de molécula pode ser modulada pela utilização de íons metálicos com valores elevados de S nas posições periféricas da estrutura tetranuclear (M'') e um de íon metálico com S baixo na posição central do composto, M' .

Neste trabalho buscou-se um procedimento experimental que levasse a um controle sintético alto na preparação dos complexos tetrametálicos de interesse. Tentou-se ainda, com o ajuste da rota sintética, evitar a troca de posições entre os íons metálicos M'' e M' durante a formação dos agregados heterometálicos. Isto se tornou importante porque tentativas iniciais de produzir complexos $[Fe_3Cr(L^R)_2(dpm)_6]$ ($S_{tot} = 6$) por rotas *one-pot* levaram à cocristalização de espécies Fe_3Cr e Fe_4 e, conseqüentemente, ao isolamento de cristais magneticamente impuros.

A rota proposta e utilizada neste trabalho fez uso de uma metodologia de síntese modular em três etapas. O procedimento se baseia na formação inicial (etapas 1 e 2) da unidade central do complexo, $\{M'(L^R)_2\}^{3-}$, aqui denominado *core* ou “núcleo”. Em uma terceira etapa, este módulo inicialmente formado, $\{M'(L^R)_2\}^{3-}$, é colocado para reagir com o segundo módulo, $[M''_2(OMe)_2(dpm)_4]$, a fim de formar o composto tetrametálico $[M''_3M'(L^R)_2(dpm)_6]$. Um dos objetivos da preparação inicial do *core* é garantir que o íon M' já esteja coordenado aos ligantes de interesse antes da combinação com o segundo módulo e, portanto, evitar que a coordenação dos ligantes aos íons M' e M'' aconteça em função de tendências termodinâmicas de

automontagem em reações *one-pot*. Outra razão para a síntese do *core* é a sua possível universalidade, ou seja, uma vez formado, este “núcleo” poderia ser colocado para reagir com uma variedade de íons periféricos para a formação de um grande número de complexos *star-shaped* de interesse.

Os resultados apresentados no Capítulo 4 desta tese indicaram que esta rota em três etapas é eficaz na formação de agregados M''_3M' magneticamente puros. No entanto, há diversas dificuldades experimentais envolvidas. Por exemplo, os complexos formados com o ligante tripédico $(L^{Et})^{3-}$ apresentam baixa solubilidade em solventes orgânicos e são portanto obtidos junto com subprodutos que contêm o cátion lítio, o que os torna quimicamente impuros. Neste caso, a necessidade de recristalização do produto leva à cocristalização de espécies Fe_4 e Fe_3M' quando o íon M' usado no *core* é lábil com relação à substituição de ligantes, como é o caso do vanádio(III). Outra dificuldade surge quando M' , além de apresentar labilidade elevada, também é altamente sensível a traços de O_2 e umidade, como é o caso do titânio(III), para o qual o complexo heterometálico Fe_3Ti não pode ser isolado.

Já quando se utiliza um alcóxido tripédico que aumenta a solubilidade do complexo final, como $(L^{Ph})^{3-}$, a formação do produto heterometálico com baixa ou quase nula contaminação pela espécie homometálica M''_4L^{Ph} é possível após ajustes nas condições sintéticas. Assim, a cocristalização de espécies homo- e heterometálicas devida à labilidade dos complexos em solução pode ser superada por ajustes nas condições sintéticas da metodologia padrão e nos métodos de recristalização. Isso tem levado ao isolamento de cristais, se não totalmente puros magneticamente, pelo menos com o menor grau de contaminação possível por parte do complexo homometálico correspondente.

A instabilidade destes SMMs em solução vem exigindo uma compreensão melhor da cinética e da termodinâmica de formação dos complexos tetranucleares e dos reagentes de partida diméricos, $[M''(OMe)_2(dpm)_4]$. O estudo destes dímeros é útil na identificação dos diferentes fragmentos formados em solução durante a síntese dos SMMs; além disso, pode indicar um ligante que apresente uma afinidade mais alta pelo íon metálico de interesse, levando à formação de um bom módulo para a rota sintética de três etapas. Por exemplo, de acordo com os resultados obtidos por RMN de 1H apresentados no Capítulo 3, observou-se que o β -dicetonato dbm^- é mais facilmente deslocado da esfera de coordenação do metal quando

comparado com o ligante dpm^- . Isto indica que o bloco construtor formado pelo complexo $[\text{M}''(\text{OMe})_2(\text{dbm})_4]$ não seria tão eficaz quanto aquele gerado pelo ligante dpm^- para a formação de complexos tetra(hetero)metálicos inertes frente à substituição de ligantes.

A rota proposta também apresenta um baixo rendimento dos produtos finais e isto parece estar relacionado com uma constante de equilíbrio baixa na etapa de formação do *core* $\{\text{M}'(\text{L}^{\text{R}})_2\}^{3-}$. Diversas tentativas de se isolar este “núcleo”, apresentadas no Capítulo 5, não tiveram sucesso e os resultados indicaram uma natureza polinuclear, ou mesmo polimérica, para o produto desta etapa. A proposição de uma via de síntese para unidades $\{\text{M}'(\text{L}^{\text{R}})_2\}^{3-}$ discretas que realmente possam ser empregadas como um material de partida universal para os complexos tetranucleares *star-shaped* ainda é um desafio quando se almeja um maior controle sintético na formação destes SMMs.

Apesar dos problemas experimentais encontrados durante o desenvolvimento deste trabalho de tese, e da certeza de que a rota proposta ainda necessita de ajustes para que tenha uma utilização mais ampla, o complexo $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ preparado por esta metodologia mostrou um comportamento de SMM promissor e diferenciado, com uma aparente minimização do mecanismo de relaxação por tunelamento quântico quando comparado com espécies $\text{Fe}_4\text{L}^{\text{R}}$. A investigação das propriedades magnéticas dos outros complexos formados, ou seja, $\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$, $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Et}}$ e $\text{Ga}_3\text{VL}^{\text{Ph}}$, ainda está em andamento e permitirá um aprofundamento dos estudos sobre a influência do vanádio(III) nas propriedades magnéticas dos SMMs com arcabouço $\text{M}''_3\text{VL}^{\text{R}}$.

CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. (a) KNOBEL, M.. Aplicações do magnetismo. **Ciência Hoje**, v. 36, p. 18-26, 2005; (b) MILLER, J. S.; EPSTEIN, A. J.. Molecule-based magnets – an overview. **MRS Bulletin**, v. 25, p. 21-28, 2000. (c) COEY, J. M. D.. Magnetism in future. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 226-230, p. 2107-2112, 2001.
2. SESSOLI, R.. Molecular nanomagnetism in Florence: advancements and perspectives. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, p. 3356-3364, 2008.
3. GUEDES, G. P.; ALLÃO, R. A.; MERCANTE, L. A.; VAZ, M. G. F.; NOVAK, M. A.. Compostos magnéticos moleculares - o desenvolvimento de novos materiais magnéticos nanoestruturados. **Química Nova**, v. 33, p. 1756-1764, 2010.
4. (a) GATTESCHI, D.; BOGANI, L.; CORNIA, A.; MANNINI, M.; SORACE, L.; SESSOLI, R.. Molecular magnetism, status and perspectives. **Solid State Sciences**, v. 10, p. 1701-1709, 2008. (b) GATTESCHI, D.; SESSOLI, R.. Molecular nanomagnets: the first 10 years. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272–276, p. 1030–1036, 2004.
5. BOGANI, L.; VINDIGNI, A.; SESSOLI, R.; GATTESCHI, D.. Single chain magnets: where to from here? *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, p. 4750-4758, 2008.
6. YAKHMI, J. V.. Molecule-based magnets. **Bulletin of Materials Science**, v. 32, p. 217-225, 2009.
7. CHAUDHURIA, P.; KATAEVB, V.; BÜCHNERB, B.; KLAUSSC, H-H.; KERSTINGD, B.; MEYER, F. F.. Tetranuclear complexes in molecular magnetism: targeted synthesis, high-field EPR and pulsed-field magnetization. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 2261-2285, 2009.
8. MANNINI, M.; PINEIDER, F.; SAINCTAVIT, P.; DANIELI, C.; OTERO, E.; SCIANCALEPORE, C.; TALARICO, A. M.; ARRIO, M-A.; CORNIA, A.. Quantum tunnelling of the magnetization in a monolayer of oriented single-molecule magnets. **Nature Materials**, v. 8, p. 417-422, 2009.
9. (a) KNOBEL, M.. Os superpoderes dos nanomagnetos. **Ciência Hoje**, v. 27, p. 32-38, 2000; (b) KNOBEL, M.. Partículas finas: superparamagnetismo e

magnetoresistência gigante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, p. 387-395, 2000.

10. HILL, S.. Magnetization tunneling in high-symmetry Mn₁₂ single-molecule magnets. **Polyhedron**, v. 64, p. 128–135, 2013.
11. (a) GATTESCHI, D.; SESSOLI, R.; CORNIA, A.. Single-molecule magnets based on iron(III) oxo clusters. **Chemical Communications**, p.725–732, 2000. (b) CANESCHI, A.; GATTESCHI, D.; SANGREGORIO, C.; SESSOLI, R.; SORACE, L.; CORNIA, A.; NOVAK, M. A.; PAULSEN, C.; WERNSDORFER, W.. The molecular approach to nanoscale magnetism. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, p. 182-201, 1999.
12. RICHARD A. LAYFIELD, R. A.. Organometallic Single-Molecule Magnets. **Organometallics**, v. 33, p. 1084–1099, 2014.
13. GATTESCHI, D.; SESSOLI, R.. Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, p. 268-297, 2003.
14. (a) CHRISTOU, G.; GATTESCHI, D.; HENDRICKSON, D. N.; SESSOLI, R.. Single-molecule magnets. **MRS Bulletin**, v. 25, p. 66-71, 2000. (b) VAN SLAGEREN, J.. Single-Molecule Magnets. Disponível em: < <http://www.docstoc.com/docs/105888989/Single-Molecule-Magnets>>. Acesso em: 14/01/2015.
15. NEESE, F.; PANTAZIS, D. A.. What is not required to make a single molecule magnet. **Faraday Discussions**, v. 148, p. 229–238, 2011.
16. GATTESCHI, D.; SESSOLI, R.. Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface. **Nature Materials**, v. 8, p. 194-197, 2009.
17. CHAUDHURIA, P.. Homo- and hetero-polymetallic exchange coupled metal-oximates. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 243, p. 143-190, 2003.
18. ANDRUH, M.; COSTES, J-P.; DIAZ, C.; GAO, S.. 3d-4f Combined chemistry: synthetic strategies and magnetic properties. **Inorganic Chemistry**, v. 48, p. 3342-3359, 2009.

19. TASIOPOULOS, A. J.; VINSLAVA, A.; WERNSDORFER, W.; ABOUD, K. A.; CHRISTOU, G.. Giant single-molecule magnets: a $[\text{Mn}_{84}]$ torus and its supramolecular nanotubes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, p. 2117-2121, 2004.
20. IMAI, H.; AKUTAGAWA, T.; KUDO, F.; ITO, M.; TOYODA, K.; NORO, S.; CRONIN L.; NAKAMURA, T.. Structure, magnetism, and ionic conductivity of the gigantic $\{\text{Mo}_{176}\}$ – wheel assembly: $\text{Na}_{15}\text{Fe}_3\text{Co}_{16}[\text{Mo}_{176}\text{O}_{528}\text{H}_3(\text{H}_2\text{O})_{80}]\text{C}_{127}\cdot 450\text{H}_2\text{O}$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 13578-13579, 2009.
21. AKO, A. M.; HEWITT, I. J.; MEREACRE, V.; CLÉRAC, R.; WERNSDORFER, W.; ANSON C. E.; POWELL A. K.. A ferromagnetically coupled Mn_{19} aggregate with a record $s=83/2$ ground spin state. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 45, p. 4926-4929, 2006.
22. BROOKER S.; KITCHEN, J. A.. Nano-magnetic materials: spin crossover compounds vs. single molecule magnets vs. single chain magnets. **Dalton Transactions**, p. 7331-7340, 2009.
23. MILIOS, C. J.; VINSLAVA, A.; WERNSDORFER, W.; MOGGACH, S.; PARSONS, S.; PERLEPES, S. P.; CHRISTOU G.; BRECHIN, E. K.. A record anisotropy barrier for a single-molecule magnet. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 2754-2755, 2007.
24. (a) SESSOLI, R.; GATTESCHI, D.; CANESCHI A.; NOVAK, M. A.. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. **Nature**, v. 365, p. 141-143, 1993; (b) THOMAS, L.; LIONTI, F.; BALLOU, R.; GATTESCHI, D.; SESSOLI R.; BARBARA, B.. Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of manomagnets. **Nature**, v. 383, p. 145-147, 1996.
25. (a) ISHIKAWA, N.; SUGITA M.; WERNSDORFER, W.. Nuclear Spin Driven Quantum Tunneling of Magnetization in a New Lanthanide Single-Molecule Magnet: Bis(Phthalocyaninato)holmium Anion. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 3650-3651, 2005; (b) ISHIKAWA, N.; MIZUNO, Y.; TAKAMATSU, S.; ISHIKAWA T.; KOSHIHARA, S.. Effects of Chemically Induced Contraction of a Coordination Polyhedron on the Dynamical Magnetism of Bis(phthalocyaninato)disprosium, a Single-4f-Ionic Single-Molecule Magnet with a Kramers Ground State. **Inorganic Chemistry**, v. 47, p. 10217-2019, 2008.
26. BARRA, A. L.; CANESCHI, A.; IA, A.; DE. BIANI, F. F.; GATTESCHI, D.; SANGREGORIO, C.; SESSOLI, R.; SORACE, L.. Single-molecule magnet

behavior of a tetranuclear iron(III) complex. The origin of slow magnetic relaxation in iron(III) clusters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 5302-5310, 1999.

27. (a) Kahn, O.. Molecular Magnetism, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993. (b) Kahn, O.. Magnetism of heterobimetallics: toward molecular-based magnets. **Advances in Inorganic Chemistry**, v. 43, pg. 179-259, 1995.
28. ACCORSI, S.; BARRA, A-L.; CANESCHI, A.; CHASTANET, G.; CORNIA, A.; FABRETTI, A. C.; GATTESCHI, D.; MORTALO, C.; OLIVIERI, E.; PARENTI, F.; ROSA, P.; SESSOLI, R.; SORACE, L.; WERNSDORFER, W.; ZOBBI, L.. Tuning anisotropy barriers in a family of tetrairon(III) single-molecule magnets with an $S = 5$ ground state. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 4742-4755, 2006.
29. MANNINI, M.; PINEIDER, F.; DANIELI, C.; TOTTI, F.; SORACE, L.; SAINTAVIT, P.; ARRIO, M-A.; OTERO, E.; JOLY, L.; CEZAR, J. C.; CORNIA, A.; SESSOLI, R.. Quantum tunnelling of the magnetization in a monolayer of oriented single-molecule magnets. **Nature**, v. 468, p. 417-422, 2010.
30. TANCINI, E.; RODRIGUEZ-DOUTON, M. J.; SORACE, L.; BARRA, A-L.; SESSOLI, R.; CORNIA, A.. Slow magnetic relaxation from hard-axis metal ions in tetranuclear single-molecule magnets. **Chemistry – A European Journal**, v. 16, p. 10482-10493, 2010.
31. (a) WESTRUP, K. C. M.; GREGÓRIO, T.; STINGHEN, D., REIS, D. M.; HITCHCOCK, P. B.; RIBEIRO, R. R.; BARISON, A.; BACK, D. F.; DE SÁ, E. L.; NUNES, G. N.; SOARES, J. F.. Non-oxo vanadium(IV) alkoxide chemistry: solid state structures, aggregation equilibria and thermochromic behaviour in solution. **Dalton Transactions**, v. 40, p. 3198-3210, 2011; (b) NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; HITCHCOCK, P. B.; DE SÁ, E. L.; SOARES, J. S.. A linear potassium metalated vanadium(IV) polymeric alkoxide: Structural and spectroscopic studies. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, p. 1435-1441, 2006; (c) NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; HERBST, M. H.; BARTHEM, R. B.; VUGMAN, N. V.; BARCLAY, J. E.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; DE SÁ, E. L.; SOARES, J. F.. The first hetero-binuclear alkoxide of iron and vanadium: structural and spectroscopic features. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 6, p. 1278-1281, 2003.
32. (a)SHELDRICK, G. M.. SHELXS-2013: **Program for Crystal Structure Solution**, University of Göttingen, Germany; (b) SHELDRICK, G. M.. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica**, v. E64, p. 112-122, 2008.

33. SHELDRICK, G. M.. SHELXL-2013: **Program for Crystal Structure Refinement**, University of Göttingen, Germany.
34. FARRUGIA, L. J.. WinGX and ORTEP for Windows: an update. **Journal of Applied Crystallography**, v. 45, p. 849-854, 2012.
35. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
36. GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A.. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 62, p. 7512-7515, 1997.
37. PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F. **Purification of Laboratory Chemicals**. 3rd ed., Oxford: Butterworth Heenemann, 1997.
38. (a) JACOBSEN, C. J. H.; PEDERSEN, E.; VILLADSEN J.; WEIHE, H.. ESR characterization of *trans*-diacidatotetrakis(pyridine)vanadium and manganese *trans*-V^{II}(py)₄X₂ and *trans*-Mn^{II}(py)₄X₂ (X = NCS, Cl, Br, I; py = pyridine). **Inorganic Chemistry**, v. 32, p. 1216-1221, 1993; (b) STOLL, S.; SCHWEIGER, A.. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 178, p. 42-55, 2006.
39. (a) KAHN, O.. **Molecular Magnetism**, VCH, New York, 1993. (b) CARLIN, R. L.. **Magnetochemistry**, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
40. VOGEL, A. I.; FURNISS, B. S.; HANNAFORD, A. J.; SMITH, P. W.G. **Textbook of Practical Organic Chemistry**, 5ed, New York: Pearson Higher Education, 1989.
41. HERWIG, W.; ZEISS, H. H.. Chromium TrichlorideTetrahydrofuranate. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 23, p. 1404, 1958.
42. HAALAND, A.; RYPDAL, K.; VOLDEN, H. V.; ANDERSEN, A. R. Molecular structures of titanium(IV) and vanadium(IV) amides and alkoxides. **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, p. 891-895, 1992.
43. CLARK, R. J. H.; LEWIS, J.; MACHIN, D. J.; NYHOLM, R. S.. Complexes of Titanium Trichloride. **Journal of Chemical Society**, p. 379-387, 1963.

44. VIGUIER, R.; SERRATRICE, G.; DUPRAZ, A.; DUPUY, C.. New Polypodal Polycarboxylic Ligands – Complexation of Rare-Earth Ions in Aqueous Solution. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2001, p. 1789-1795, 2001.
45. OTWAY, D. J.; REES JR, W. S.. Group 2 element β -diketonate complexes: synthetic and structural investigations. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 210, p. 279–328, 2000.
46. HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L.. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**, p. 523-524, 4th Ed. New York: HarperCollins College Publishers, 1993.
47. SEISENBAEVA, G. A.; KRITIKOS, M.; KESSLER, V. G.. Synthesis, X-ray single crystal and magnetic study of new heteroleptic late transition metal alkoxides with tetranuclear square planar metal core, $\text{Co}_4\text{Cl}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_6$, $\text{Co}_4(\text{OMe})_2(\text{acac})_6(\text{MeOH})_2$ and $\text{Zn}_4(\text{OMe})_2(\text{acac})_6(\text{C}_7\text{H}_8)$. **Polyhedron**, v. 22, p. 2581-2586, 2003.
48. WU, C-H, S.; ROSSMAN, G. R.; GRAY, H. B.; HAMMOND, G. S.; SCHUGAR, H. J.. Chelates of p-Diketones. VI. Synthesis and characterization of dimeric dialkoxo-bridged iron(III) complexes with acetylacetone and 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione (HDPM). **Inorganic Chemistry**, p. 990-994, v. 11, n. 5, 1972.
49. LE GALL, F.; BIANI, F. F. DE; CANESCHI, A.; CINELLI, P.; CORNIA, A. ; FABRETTI, A. C. ; DANTE GATTESCHI, D.. Synthesis, crystal structures and magnetic characterization of four β -diketonate-alkoxide iron(III) dimers. Dependence of the magnetic properties on geometrical and electronic parameters. **Inorganica Chimica Acta**, p. 123–132, v. 262, 1997.
50. ABBATI, G. L.; BRUNEL, L-C.; CASALTA, H.; CORNIA, A.; FABRETTI, A. C.; GATTESCHI, D.; HASSAN, A. K.; JANSEN, A. G. M.; MANIERO, A. L.; PARDI, L.; PAULSEN, C.; SEGRE, U.. Single-ion versus dipolar origin of the magnetic anisotropy in iron(III)-oxo clusters: a case study. **Chemistry-A European Journal**, v. 8, p. 1796-1807, 2001.
51. HAMMOND, G. S.; NONHEBEL, D. C.; WU, C-H. S.. Chelates of β -diketones. V. Preparation and properties of chelates containing sterically hindered ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 2, p. 73-76, 1963.
52. (a) NAKAMOTO, K.. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 6th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009; (b)

- COURRIER, W. D.; LOCK, C. J. L.; TURNER, G.. Studies of β -diketone complexes of rhenium. Part II. Physical Studies of dihalobis(pentane-2,4-dionato)rhenium(IV) compounds. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 50, p. 1797-1806, 1971.
53. MACRAE, C. F.; EDGINGTON, P. R.; MCCABE, P.; PIDCOCK, E.; SHIELDS, G. P.; TAYLOR, R.; TOWLER, M.; VAN DE STREEK, J.. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 39, p. 453-457, 2006.
54. (a) SHANNON, R. D.; PREWITT, C. T.. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica Section B**, v. 25, p. 925-946, 1969; (b) Shannon, R. D.. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section B**, v. 32, p. 751-767, 1976.
55. AHMED, M. A. K.; FJELLVÅG, H.; KJEKSHUS, A.; WRAGG, D. S.; SEN GUPTA, N. S.. Synthesis and Crystal Structure of $[\text{Cr}(\text{thd})_2(\text{OEt})_2]$. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 637, p. 56-61, 2011.
56. JONES, C. J.. **A Química dos Elementos dos Blocos d e f**, p. 112-113, Bookman, 2002.
57. KISSLER, K. D.; SHEPPARD, S. K.; EATON, G. R.; EATON, S. S.. Metal-nitroxyl interactions. 43. Collision interactions between transition metals and nitroxyl radicals in organic solvents. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 63, p. 74-87, 1985.
58. EATON, D. R.. The Nuclear Magnetic Resonance of Some Paramagnetic Transition Metal Acetylacetonates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 87, p. 3097-3102, 1965.
59. GORDON, J. G. I.; O'CONNOR, M. J.; HOLM, R. H.. Stereochemistry and rearrangement rates of same tris(β -diketonato)- and tris(β -thioketonato)metal(III) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 5, p. 381-391, 1971.
60. GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A.. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 62, p. 7512-7515, 1997.

61. ABBATI, G. L.. Di- μ -methoxo- κ^4 O:O-bis[bis(1,3-diphenylpropane-1,3-dionato- κ^2 O,O')chromium(III)]. **Acta Crystallographica**, v. E61, p. o1655–o1657, 2005.
62. ABBATI, G. L.; CORNIA, A.; FABRETTI, A. C.; CANESCHI, A.; GATTESCHI, D.. Structure and Magnetic Properties of a Mixed-Valence Heptanuclear Manganese Cluster. **Inorganic Chemistry**, v. 37. p. 3759-3766, 1998.
63. TOTARO, P.; WESTRUP, K. C. M.; BOULON, M-E.; NUNES, G. G.; BACK, D. F.; BARISON, A.; CIATTINI, S.; MANNINI, M.; SORACE, L.; SOARES, J. F.; CORNIA, A.; SESSOLI, R.. A new approach to the synthesis of heteronuclear propeller-like single molecule magnets. *Dalton Transactions*, v. 42, p. 4416-4426, 2013.
64. MANNINI, M.; TANCINI, E.; SORACE, L.; SAINTAVIT, P.; ARRIO, M.-A.; QIAN, Y.; OTERO, E.; CHIAPPE, D.; MARGHERITI, L.; CEZAR, J. C.; SESSOLI, R.; CORNIA, A.. Spin Structure of Surface-Supported Single-Molecule Magnets from Isomorphous Replacement and X-ray Magnetic Circular Dichroism. **Inorganic Chemistry**, v. 50, p. 2911-2917, 2011.
65. BATCHELOR, L. J.; SANDER, M.; TUNA, F.; HELLIWELL, M.; MORO, F.; VAN SLAGEREN, J.; BURZURI, E.; MONTERO, O.; EVANGELISTI, M.; LUIS F.; MCINNES, E. J. L.. Chromium(III) stars and butterflies: synthesis, structural and magnetic studies of tetrametallic clusters. **Dalton Transactions**, 40, p. 5278-5284, 2011.
66. CORNIA, A.; FABRETTI, A. C.; GARRISI, P.; MORTAL, C.; BONACCHI, D.; GATTESCHI, D.; SESSOLI, R.; SORACE, L.; WERNSDORFER, W.; ANNE-LAURE BARRA, A-L.. Energy-Barrier Enhancement by Ligand Substitution in Tetrairon(III) Single-Molecule Magnets. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 43, p. 1136-1139, 2004.
67. CORNIA, A.; FABRETTI, A.C.; GARRISI, P.; MORTALÒ, C.; BONACCHI, D.; SESSOLI, R.; SORACE, L.; BARRA, A.-L.; WERNSDORFER, W.. Tuneable energy barriers in tetrairon(III) single-molecule magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272–276, p. e749–e751, 2004.
68. (a) VAN ELDICK, R.. **Inorganic high pressure chemistry: kinetics and mechanisms**, Elsevier, Amsterdam, 1986; (b) LANGFORD, C. H.; GRAY, H. B.. **Ligand Substitution Processes**, New York, 1965; (c) SAITO, K.; KIDO, H.; NAGASAWA, A.. Reactivity and reaction mechanism of acetylacetonato complexes of tervalent metal ions in solution. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 100, p. 427-452, 1990; (d) HUGI, A. D.; HELM, L.; MERBACH, A. E.. Water Exchange on Hexaaquavanadium(III): a Variable-Temperature and Variable-Pressure ^{17}O -NMR Study at 1.4 and 4.7 Tesla. **Helvetica Chimica**

Acta, v. 68, p. 508-521, 1985; **(e)** JORDAN, R. B.. **Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems**, Oxford University Press, New York, 1998.

69. **(a)** PEARSON, R. G.. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. **Journal of Chemical Education**, v. 45, v. 581-581; **(b)** AYERS, P. W.; PARR, R. G.; PEARSON, R. G.. Elucidating the hard/soft acid/base principle: A perspective based on half-reactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, p. 194107-194107, 2006.

70. LIU, J.; DEL BARCO, E.; HILL, S.. **Molecular Nanomagnets: Physics and applications**, Edited by J. Bartolome, J. Fernandez, and F. Luis, Springer, 2013.

71. MANNINI, M.; PINEIDER, F.; SAINTAVIT, P.; JOLY, L.; FRAILE-RODRIGUEZ, A.; ARRIO, M. A.; MOULIN, C. C. D.; WERNSDORFER, W.; CORNIA, A.; GATTESCHI, D.; SESSOLI, R.. Magnetic Materials: X-Ray Magnetic Circular Dichroism Picks out Single-Molecule Magnets Suitable for Nanodevices. **Advanced Materials**, v. 21, p. 167-171, 2009;

72. MANNINI, M.; PINEIDER, F.; DANIELI, C.; TOTTI, F.; SORACE, L.; SAINTAVIT, P.; ARRIO, M. A.; OTERO, E.; JOLY, L.; CEZAR, J. C.; CORNIA, A.; SESSOLI, R.. Quantum tunnelling of the magnetization in a monolayer of oriented single-molecule magnets. **Nature**, v. 468, p. 417-421, 2010.

73. WESTRUP, K C. M.; BOULON, M-E; TOTARO, P.; NUNES, G. G.; BACK, D. F.; BARISON, A.; JACKSON, M.; PAULSEN, C.; GATTESCHI, D.; SORACE, L.; CORNIA, A.; SOARES, J. F.; SESSOLI, R.. Adding Remnant Magnetization and Anisotropic Exchange to Propeller-like Single-Molecule Magnets through Chemical Design. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, p. 13681-13691, 2014.

74. **(a)** WESTRUP, K. C. M.; GREGÓRIO, T.; STINGHEN, D.; REIS, D. M.; HITCHCOCK, P. B.; RIBEIRO, R. R.; BARISON, A.; BACK, D. F.; DE SÁ, E. L.; NUNES, G. N.; SOARES, J. F.. Non-oxo vanadium(IV) alkoxide chemistry: solid state structures, aggregation equilibria and thermochromic behaviour in solution. **Dalton Transactions**, v. 40, p. 3198-3210, 2011.

75. MCELEARNEY, J. N.; SCHWARTZ, R. W.; MERCHANT, S.; CARLIN, R. L.. Magnetic Susceptibility of Guanidinium Vanadium(III) Sulfate Hexahydrate at Low Temperatures. **The Journal of Chemical Physics**, v.55, p. 466-, 1971.

76. PIARULLI, U.; ROGERS, A. J.; FLORIANI, C.; GERVASIO, G.; VITERBO, D.. Metallohosts Derived from the Assembly of Sugars around Transition Metals: the Complexation of Alkali Metal Cations. **Inorganic Chemistry**, v. 36, p. 6127-6133, 1997.
77. PIARULLI, U.; WILLIAMS, D. N.; FLORIANI, C.; GERVASIO, G.; VITERBO, D.. Carbohydrate Metal Complexes as Ligands for Alkali Cations. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 1409-1410, 1994.
78. WILISCH, W. C. A.; SCOTT, M. J.; ARMSTRONG, W. H.. Vanadium(III) Phenolate Complexes. Synthesis, Structure, and Properties of $[\{V(OC_6H_5)_6\}\{Li(DME)\}_3]$ and Two Species Containing the $[V(DIPP)_4]^-$ Anion (DME = 1,2-Dimethoxyethane, DIPP = 2,6-Diisopropylphenolate) . **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 4333-4335, 1988.
79. DAVIES, J. I.; GIBSON, J. P.; SKAPSKI, A. C.; WILKINSON G.; WONG, W-K.. Synthesis of the Hexaphenoxotungstate(V) Ion; the X-Ray Crystal Structures of the Tetraethylammonium and Lithium Salts. **Polyhedron**, v. 1, p. 641-646, 1982.
80. IKEDA, H.; MONOI, T.; NAKAYAMA, Y.; YASUDA, H.. Synthesis and structure of a chromium(III) complex coordinated by 1,1'-Bi-2-naphtholate ligands and its catalytic activity for ethylene polymerization. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 648, p. 226-230, 2002.
81. CROSS, R. J.; FARRUGIA, L. J.; MCARTHUR, D. R.; PEACOCK, R. D.; TAYLOR, D. S. C.. Syntheses, Crystal Structures, and CD Spectra of Simple Heterobimetallic Transition Metal Binaphtholates. **Inorganic Chemistry**, v. 38, p. 5698-5702, 1999.
82. WOOTEN, A. J.; CARROLL, P. J.; WALSH, P. J.. Insight into Substrate Binding in Shibasaki's $Li_3(THF)_n(BINOLate)_3Ln$ Complexes and Implications in Catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 7407-7419, 2008.
83. (a) SALTA, J.; ZUBIETA, J. S. J.. Oxovanadium alkoxide complexes. Syntheses and crystal structures of $(Ph_4P)_2[(VO)_2Cl_4(OR)_2]$ ($R = -CH_3, -CH_2CH_2Cl$) and $[(VO)_2Cl_2\{MeC(CH_2OH)(CH_2O)_2\}_2]$. **Inorganica Chimica Acta**, v. 257, p. 83-88, 1997; (b) DELMONT, R.; PROUST, A.; ROBERT, F.; HERSON, P.; GOUZERH, P.. The building block approach to the synthesis of polyoxotrisalkoxometalates. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC – Chemistry**, v. 3, p. 147-155, 2000; (c) TALBOT-EECKELAERS, C. E.; RAJARAMAN, G.; CANO, J.; AROMÍ, G.; RUIZ, E.; BRECHIN, E. K.. Encouraging Chromium(III) Ions to Form Larger Clusters: Syntheses, Structures, Magnetic Properties and Theoretical Studies of Di- and Octametallic Cr Clusters. **European Journal of**

Inorganic Chemistry, p. 3382-3392, 2006; **(d)** NIELSON, A. J.; SHENB, C.; WATERS, J. M.. Bis(μ -2-hydroxymethyl-2-methylpropane-1,3-diolato)bis[dichloridotitanium(IV)] diethyl ether disolvate. **Acta Crystallographica Section E**, v. E69, p. m676-m677, 2013.

84. **(a)** STAMATOS, T. C.; PRINGOURI, K. V.; ABBOUD, K. A.; CHRISTOU, G.. High-spin molecules: a mixed-valence Mn_6 octahedron with a $S = 11$ ground state. **Polyhedron**, v. 28, p. 1624-1627, 2009; **(b)** MILIOS, C. J.; MANOLI, M.; RAJARAMAN, G.; MISHRA, A.; BUDD, L. E.; WHITE, F.; PARSONS, S.; WERNSDORFER, W.; CHRISTOU, G.; K. BRECHIN, E. K.. A Family of $[Mn_6]$ Complexes Featuring Tripodal Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 45, p. 6782-6793, 2006. **(c)** RAJARAMAN, G.; MURUGESU, M.; SANUDO, E. C.; SOLER, M.; WERNSDORFER, W.; HELLIWELL, M.; MURYN, C.; RAFTERY, J.; TEAT, S. J.; CHRISTOU, G.; EUAN K. BRECHIN, E. K.. A Family of Manganese Rods: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 15445-15457, 2004. **(d)** JONES, L. F.; LOW, D. M.; HELLIWELL, M.; RAFTERY, J.; COLLISON, D.; AROMÍ, G.; CANO, J.; MALLAH, T.; WERNSDORFER, W.; BRECHIN, E. K.; MCINNES, E. J. L.. Fe(III) clusters built with tripodal alcohol ligands. **Polyhedron**, v. 25, p. 325-333, 2006. **(e)** BRECHIN, E. K.. Using tripodal alcohols to build high-spin molecules and single-molecule magnets. **Chemical Communications**, p. 5141-5153, 2005.

ANEXOS

ANEXO 1. Dados sobre a variação do componente imaginário da susceptibilidade AC (χ'') com a temperatura em diferentes frequências para o composto **Fe₃VL^{Et}-5b**

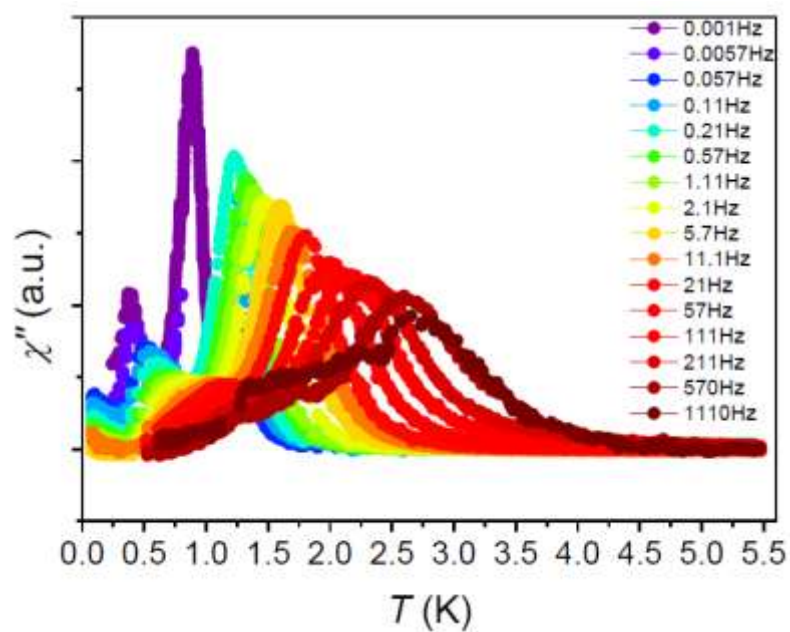


Figura A 1.1. Variação do componente imaginário da susceptibilidade AC (χ'') como uma função da temperatura em diferentes frequências (código de cor no gráfico) para **Fe₃VL^{Et}-5b**.

ANEXO 2. Artigo publicado com os resultados do complexo $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{CrL}^{\text{Et}}$) (Capítulo 4, seção 4.2.1)

Dalton
Transactions

RSC Publishing

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

A new approach to the synthesis of heteronuclear propeller-like single molecule magnets†

Cite this: Dalton Trans., 2013, 42, 4416

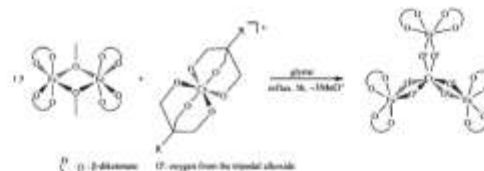
Pasquale Totaro,^a Kátia Cristina M. Westrup,^b Marie-Emmanuelle Boulon,^a Giovana G. Nunes,^b Davi F. Back,^c Andersson Barison,^b Samuele Ciattini,^a Matteo Mannini,^a Lorenzo Sorace,^a Jaisa F. Soares,^{*b} Andrea Cornia^d and Roberta Sessoli^{*a}

Received 1st November 2012,
Accepted 30th November 2012
DOI: 10.1039/c2dt32618c
www.rsc.org/dalton

Propeller-like $[\text{Fe}_4(\text{L})_2(\text{dk})_6]$ complexes, in which Hdk is a β -diketone and H_3L is a tripodal alcohol, $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, exhibit tunable magnetic anisotropy barriers and retain their magnetic memory effect when chemically anchored on metal surfaces. Heteronuclear analogues of these M_4 complexes have been sought to afford a library of compounds with different total spin (S) values, but synthetic efforts described so far gave solid solutions containing M_4 in addition to the desired $\text{M}_3\text{M}'$ species. We now present a novel synthetic route to $\text{M}_3\text{M}'$ complexes featuring a central chromium(III) ion. The three-step preparation goes through coordination of Cr^{III} by two equivalents of tripodal alkoxide ($\text{R} = \text{Et}$ and Ph), followed by reaction of this complex "core" with the peripheral β -diketone metal ions. Products have been characterised by chemical analyses together with ^1H -NMR, FTIR, W-band EPR, DC/AC magnetic susceptibility measurements and single crystal X-ray diffractometry. Due to the chemical inertness of Cr^{III} , this route yields 100% pure Fe_3Cr complexes without metal scrambling; what is more, it is suitable for designing novel heteronuclear single molecule magnets (SMMs) with a variety of d- and f-metals and R groups.

Introduction

Interest in tetrairon(II) single molecule magnets (SMMs) with general formula $[\text{Fe}_4(\text{L})_2(\text{dpm})_6]$ has been intensely renewed by the discovery that they retain a memory effect when grafted on gold surfaces ($\text{Hdpm} = \text{dipivaloylmethane}$ and $\text{H}_3\text{L} = \text{trimethylol ligands}$, $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$).¹ These propeller-like SMMs have an $S = 5$ ground state and anisotropy barriers reaching up to 16 K, so that below 1 K they exhibit slow magnetization



Scheme 1 Simplified representation of the synthetic route employed for the preparation of heteronuclear propeller-like SMMs. In the present work, $\text{R} = \text{Et}$ (parent alcohol = $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$) and Ph ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}}$).

^aDipartimento di Chimica Ugo Schiff and INSTM RU, Università degli Studi di Firenze, Via della Lastruccia 3-13, 50019 Sesto Fiorentino-PI, Italy.

E-mail: roberta.sessoli@unifi.it; Fax: +0039 055 4573372; Tel: +0039 055 4573268

^bDipartimento de Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, 81530-900 Curitiba-PR, Brazil. E-mail: jaisa.soares@ufpr.br

^cDipartimento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Camobi, 97105-900 Santa Maria-RS, Brazil

^dDipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche and INSTM RU, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Via G. Campi 183, 41100 Modena, Italy

† Electronic supplementary information (ESI) available: FTIR spectra of $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ and $\text{Li}_3\text{L}^{\text{Et}}$ (Fig. S1); FTIR spectra of 1 and 2 (Fig. S2); ORTEP representations (Fig. S3) and ^1H -NMR spectra of 1 and 2 (Fig. S4 and S5); Temperature dependence of the χT product for 2 (Fig. S6); Frequency dependence of the out-of-phase component of the AC susceptibility of 2 (Fig. S7); Comparison of the out-of-phase component of the AC susceptibility for complexes 1 and 2 (Fig. S8); Temperature dependence of the W-band EPR spectrum of 2 (Fig. S9). CCDC 904914 and 904915. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c2dt32618c

dynamics accompanied by pronounced quantum effects.² In addition, they satisfy two major requirements for the "bottom-up" assembly of devices,³ namely the ease of synthesis and functionalization along with chemical stability upon deposition, which can be carried out from solution or through evaporation under ultra-high vacuum (UHV) conditions.⁴

During the search for new SMMs combining such desirable robustness with higher ground spin states and enhanced magnetic properties, a related heteronuclear complex, $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (Fe_3CrPh), was synthesized by a "one-pot" reaction from stoichiometric amounts of suitable iron(II) and chromium(II) precursors and a slight excess of the tripodal alcohol ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}} = 2\text{-hydroxymethyl-2-phenylpropane-1,3-diol}$; $\text{R} = \text{Ph}$ in Scheme 1). High-frequency EPR and magnetic

ANEXO 3. Artigo publicado com os resultados do complexo $[\text{Fe}_3\text{V}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ ($\text{Fe}_3\text{VL}^{\text{Et}}$) (Capítulo 4, seção 4.2.2)



DOI: 10.1002/chem.201403361

CHEMISTRY
 A European Journal
 Full Paper

Single-Molecule Magnets

Adding Remnant Magnetization and Anisotropic Exchange to Propeller-like Single-Molecule Magnets through Chemical Design

Kátia Cristina M. Westrup,^[a] Marie-Emmanuelle Boulon,^[b] Pasquale Totaro,^[b] Giovana G. Nunes,^[a] Davi F. Back,^[c] Andersson Barison,^[a] Martin Jackson,^[d] Carley Paulsen,^[d] Dante Gatteschi,^[b] Lorenzo Sorace,^[b] Andrea Cornia,^[e] Jaísa F. Soares,^{*,[a]} and Roberta Sessoli^{*,[b]}

Dedicated to the memory of Philip L. W. Tregenna-Piggott

Abstract: The selective replacement of the central iron(III) ion with vanadium(III) in a tetrairon(III) propeller-shaped single-molecule magnet has allowed us to increase the ground spin state from $S=5$ to $S=13/2$. As a consequence of the pronounced anisotropy of vanadium(III), the blocking temperature for the magnetization has doubled. Moreover, a significant remnant magnetization, practically absent in

the parent homometallic molecule, has been achieved owing to the suppression of zero-field tunneling of the magnetization for the half-integer molecular spin. Interestingly, the contribution of vanadium(III) to the magnetic anisotropy barrier occurs through the anisotropic exchange interaction with iron(III) spins and not through single ion anisotropy as in most single-molecule magnets.

Introduction

Molecules showing slow relaxation of magnetization, known as single-molecule magnets (SMMs),^[1] have attracted significant interest as model systems in nanomagnetism, quantum information processing, and spintronics. The integration of SMMs in

spintronic devices, a very active research field,^[2] requires that these molecules are either deposited on a substrate or inserted in nanogaps between electrodes. Chemical stability, easy functionalization, and robustness of the magnetic properties are therefore essential requisites that are fulfilled only by a few classes of SMMs. Although extensive efforts have been devoted to the investigation of simple mononuclear compounds such as double-decker complexes of terbium(III) with phthalocyanine ligands,^[3] we have shown in past years that propeller-shaped tetranuclear clusters form a chemically and magnetically robust class of SMMs.^[4] Such systems attracted much attention because they exhibit a relatively large spin in the ground state even in the presence of antiferromagnetic interactions.^[5] In particular, homometallic iron(III) derivatives, despite the weak anisotropy introduced by high-spin d^5 ions, have led to the first observation of magnetic hysteresis from SMMs deposited on a conducting substrate such as a flat gold surface^[6] or gold nanoparticles.^[7] However, as the blocking of the magnetization in such molecules occurs below 1 K, experiments on tetrairon(III) systems are extremely demanding. Moreover, fast relaxation in zero field owing to tunneling of the magnetic moment prevents the observation of a significant remnant magnetization in randomly oriented samples. Selective substitution of the central Fe^{II} ion in the propeller-like Fe_4 molecule with a different ion carrying a lower number of unpaired electrons could result in an increased total spin value because of the antiferromagnetic coupling between the central and peripheral spins, but the control of the site-specific arrangement of paramagnetic centers within chosen ligand environments is a challenging task.

[a] K. C. M. Westrup, Dr. G. G. Nunes, Dr. A. Barison, Prof. J. F. Soares
 Departamento de Química
 Universidade Federal do Paraná
 Centro Politécnico, 81530-900, Curitiba-PR (Brazil)
 E-mail: jolsa@quimica.ufpr.br

[b] Dr. M.-E. Boulon, Dr. P. Totaro, Prof. D. Gatteschi, Dr. L. Sorace, Prof. R. Sessoli
 Dipartimento di Chimica Ugo Schiff & UdR INSTM
 Università degli Studi di Firenze
 Via della Lastruccia 3-13, 50019 Sesto Fiorentino (Italy)
 E-mail: roberta.sessoli@uni.fi.it

[c] Dr. D. F. Back
 Departamento de Química
 Universidade Federal de Santa Maria
 Camobi, 97105-900, Santa Maria-RS (Brazil)

[d] Dr. M. Jackson, Dr. C. Paulsen
 Institut Néel CNRS & Université J. Fourier
 25 rue des Martyrs, 38042 Grenoble (France)

[e] Prof. A. Cornia
 Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche & UdR INSTM
 Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia
 Via G. Campi 183, 41125 Modena (Italy)

[*] Current address:
 Faculty of Mathematics and Physics
 Charles University
 Ke Karlovu 3, 121 16 Prague (Czech Republic)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201403361>.